

**Isolierung und Stabilisierung
anionischer Komplexverbindungen
als Salze
quartärer Ammoniumkationen**

Wolfgang Heininger



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554629_0004

Isolierung und Stabilisierung anionischer Komplexverbindungen
als Salze quartärer Ammoniumkationen

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

von
Wolfgang Heininger

aus
Bad Tölz

1987

Dissertation eingereicht am 27. 05. 1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. Günter Nagorsen
2. Berichterstatter: Prof. Dr. Armin Weiß

Tag der mündlichen Prüfung: 17. 07. 1987

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 1982 bis März 1987 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität München unter der Leitung von

Herrn Prof. Dr. Günter Nagorsen

durchgeführt. Meinem verehrten Lehrer danke ich herzlich für sein wissenschaftliches und persönliches Interesse, seine wertvollen Anregungen, seine Unterstützung sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Für interessante Anregungen und Diskussionen möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. A. Weiß, Herrn Prof. Dr. W. Beck und Herrn Prof. Dr. K. Hartl bedanken.

Herrn Dr. H.-O. Becker gilt mein Dank für seine Hilfsbereitschaft bei allen Fragen bezüglich der Rechnerprogramme und der Rechenanlage.

Für Röntgenstrukturanalysen bin ich Herrn Dr. K. Polborn, Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann zu Dank verpflichtet.

Bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises, den beteiligten Fortgeschrittenenpraktikanten und allen übrigen ungenannten Institutsangehörigen, die während der Durchführung dieser Arbeit zu deren Gelingen und zu einer angenehmen Arbeitsatmosphäre beigetragen haben, bedanke ich mich herzlich.

Teilergebnisse der vorliegenden Dissertation wurden bereits in der folgenden Publikation veröffentlicht:

W. Heininger, R. Stucka und G. Nagorsen, Z. Naturforsch. 41b, 702 (1986).

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. <u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2. <u>Methylurotropiniumsalze und Dimethylurotropiniumsalze</u>	5
2.1. <u>Einleitung und Literaturübersicht</u>	5
2.2. <u>[Urotropin•Me]⁺-Salze mit Hexacyanoferraten(III) und -cobaltaten(III)</u>	8
2.2.1. [Urotropin•Me] ₂ Li[M(CN) ₆]•x H ₂ O (x = 3 - 4) . . .	8
2.2.2. [Urotropin•Me] ₂ Rb[Co(CN) ₆]•H ₂ O	8
2.2.3. [Urotropin•Me] ₂ Cs[M(CN) ₆]•x H ₂ O (x = 1 und 4) . .	9
2.2.4. Vergleich der Salze des Typs [Urotropin•Me] ₂ M ^I [M(CN) ₆]•x H ₂ O	11
2.3. <u>[Urotropin•2Me]₂[Fe(CN)₆]•x H₂O (x = 3 - 4)</u> . . .	12
2.4. <u>Umsetzung von [Urotropin•2Me](MeSO₄)₂ mit (NH₄)₂[SnCl₆]</u>	14
3. <u>Dimethyl-dabconiumsalze</u>	14
3.1. <u>Einleitung und Literaturübersicht</u>	14
3.2. <u>Neue [DABCO•2Me]²⁺-Salze mit Monoanionen</u>	18
3.2.1. [DABCO•2Me](SCN) ₂	18
3.2.2. [DABCO•2Me](I ₃) ₂	18
3.3. <u>[DABCO•2Me]²⁺-Salze mit Dianionen</u>	20
3.3.1. Umsetzung von [DABCO•2Me]I ₂ mit (NH ₄) ₂ [SiF ₆] . .	20
3.3.2. [DABCO•2Me][SnCl ₆]	20
3.3.3. [DABCO•2Me][Si(NCS) ₆]	20
3.3.4. [DABCO•2Me][Fe(CN) ₅ NO]•2 H ₂ O	21
3.3.5. [DABCO•2Me][Ni(CN) ₄]•H ₂ O	22
3.4. <u>[DABCO•2Me]²⁺-Salze mit Hexacyanoferraten(III) und -cobaltaten(III)</u>	22
3.4.1. [DABCO•2Me]Li[M(CN) ₆]•H ₂ O	22
3.4.2. [DABCO•2Me]Na[Co(CN) ₆]•H ₂ O	23
3.4.3. [DABCO•2Me]K[M(CN) ₆]	24
3.4.4. [DABCO•2Me]NH ₄ [M(CN) ₆]	24

	Seite	
3.4.5.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8$ und 12)	25
3.4.6.	Vergleich und Diskussion	28
3.4.6.1.	Kristallographische Daten	28
3.4.6.2.	Löslichkeit	30
3.4.6.3.	Einbau von Alkaliionen, Kristallwassergehalt	32
3.4.6.4.	Li-Nachweis mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$	34
3.5.	<u>$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$</u>	36
3.6.	<u>$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$-Salze mit Tetraanionen</u>	37
3.6.1.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$	37
3.6.2.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$	40
3.6.3.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	41
3.6.4.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$	45
3.6.5.	Diskussion	47
3.7.	<u>Versuchte Isolierung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$-Salzen nicht komplexer Oligoanionen</u>	48
3.8.	<u>Eignung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ zur Isolierung und Stabilisierung komplexer Anionen</u>	49
3.8.1.	Bedeutung der Anionengröße	49
3.8.2.	Bedeutung der Anionenladung	52
3.8.3.	Bedeutung der Anionenform	55
3.8.4.	Bedeutung der Anionensymmetrie	56
4.	<u>Hexakoordinierte dianionische Siliciumkomplexe des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$</u>	58
4.1.	<u>Einleitung und Literaturübersicht</u>	58
4.2.	<u>Das $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$-Anion</u>	59
4.2.1.	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$	59
4.2.2.	$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	60
4.2.3.	$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	61
4.2.4.	Syntheseversuche weiterer Salze des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions	67
4.2.5.	IR-spektroskopische Untersuchung	69
4.2.6.	Komplexstabilität in CH_3CN -Lösung	71
4.2.7.	Zusammenfassung	73

	Seite
4.3. <u>Das $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$-Anion</u>	78
4.3.1. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	78
4.3.2. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	82
4.3.3. Syntheseversuch von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	84
4.3.4. IR-spektroskopische Untersuchung	85
4.3.5. Komplexstabilität in CH_3CN -Lösung	87
4.4. <u>Syntheseversuche des $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$-Anions</u>	90
4.5. <u>Syntheseversuche des $[\text{SiCl}_6]^{2-}$-Anions</u>	92
4.6. <u>Zusammenfassung und Diskussion</u>	96
5. <u>Experimenteller Teil</u>	99
5.1. <u>Allgemeine Arbeitstechnik</u>	99
5.1.1. Vorbehandlung der Ausgangsverbindungen	99
5.1.2. Lösungsmittel	99
5.1.3. Schutzgas	100
5.1.4. Arbeiten unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß	100
5.2. <u>Untersuchung der dargestellten Verbindungen</u>	101
5.2.1. Schmelzpunkte	101
5.2.2. Qualitative Nachweise	101
5.2.3. Quantitative Analysen	102
5.2.4. Bestimmung des Kristallwassergehalts	103
5.2.5. IR-Spektroskopie	104
5.2.6. Dichtebestimmung	106
5.2.7. Röntgenmethoden	107
5.2.7.1. Pulveraufnahmen	107
5.2.7.1.1. Debye-Scherrer-Aufnahmen	107
5.2.7.1.2. Guinier-Aufnahmen	108
5.2.7.2. Einkristallaufnahmen	109
5.2.7.3. Rechner und Programme	111
5.2.7.4. Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle	113
5.2.7.5. Röntgenstrukturanalyse	114
5.2.8. Leitfähigkeitsmessungen	114
5.2.9. Löslichkeitsbestimmungen	116
5.2.10. Fotografische Makroaufnahmen	116

	Seite
5.3. <u>Ausgangsverbindungen und Synthesevorschriften</u> .	117
5.3.1. Alkalisalze der Komplexanionen	117
5.3.2. Verbindungen aus Kapitel 2.	118
5.3.2.1. Ausgangsverbindungen	118
5.3.2.2. Komplexe [Urotropin•Me] ⁺ - und [Urotropin•2Me] ²⁺ - Salze	119
5.3.3. Verbindungen aus Kapitel 3.	122
5.3.3.1. Ausgangsverbindungen	122
5.3.3.2. Komplexe [DABCO•2Me] ²⁺ -Salze	123
5.3.4. Verbindungen aus Kapitel 4.	132
5.3.4.1. Ausgangsverbindungen	132
5.3.4.2. Siliciumkomplexe	132
6. <u>Zusammenfassung</u>	135
7. <u>Anhang: Röntgenographische Tabellen</u>	139
8. <u>Literaturverzeichnis</u>	194

1. Einleitung und Problemstellung

Eine sehr aussagekräftige Untersuchungsmethode, die dem präparativ tätigen Chemiker zur Charakterisierung neuer Verbindungen zu Verfügung steht, ist die Röntgenstrukturanalyse. Zur Durchführung einer vollständigen Kristallstrukturanalyse benötigt man in den meisten Fällen kleine Einkristalle. Ob solche erhalten werden, hängt von den Kristallwachstumsbedingungen und vor allem von dem verwendeten Lösungsmittel ab. Handelt es sich bei der neuen Verbindung um ein Anion oder Kation, so kommt der Wahl eines geeigneten Gegenions große Bedeutung zu. Für die Vorhersage, welche Ionenkombination schwerlösliche, gut kristalline, stabile Salze ohne leicht abspaltbare Solvensmoleküle ergibt, existieren einige Regeln. F. Basolo (1) hat diese Regeln 1968 präzisiert und mit vielen Beispielen belegt. Prinzipiell sind sie sicher bereits viel länger bekannt und wurden stillschweigend schon lange erfolgreich angewandt. Sie können folgendermaßen formuliert werden:

Regeln für die Bildung schwerlöslicher, gut kristalliner Salze:

- 1.) Kation und Anion sollen etwa gleiche Größe haben.
- 2.) Kation und Anion sollen entgegengesetzt gleiche Ladung haben.
- 3.) Kation und Anion sollen eine ähnliche Form haben, z. B. kugelförmig (Komplexverbindungen).

Mindestens genauso wichtig wie für die Isolierung in Lösung stabiler Ionen sind diese Regeln für die Stabilisierung in Lösung nicht stabiler Ionen im Kristall. Zwei der von Basolo zitierten Beispiele sollen das verdeutlichen.

- 1.) Das Trianion $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ bildet nur mit Trikationen, z. B. $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ und $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$, nicht jedoch mit dem Monokation K^+ bei Raumtemperatur stabile Salze. Mit K^+ erhält man nur $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] + \text{KCN}$ als feste Phase.
- 2.) Das Monoanion $[\text{SiF}_5]^-$, das an sich wesentlich instabiler ist als die Spezies SiF_4 und $[\text{SiF}_6]^{2-}$, konnte durch große Monokationen wie $[\text{AsPh}_4]^+$ stabilisiert werden.

Beschränkt man sich auf die Isolierung bzw. Stabilisierung von Komplexionen, so kann man das Prinzip von Basolo etwas spezieller formulieren, da Metallkomplexe meist relativ groß und näherungsweise kugelförmig sind:

"Komplexionen bilden schwerlösliche, stabile Salze mit großen, kugelförmigen Gegenionen entgegengesetzt gleicher Ladung." Einige häufig verwendete große Gegenionen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Große Gegenionen zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexionen

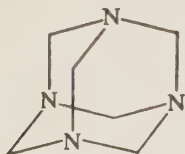
Kationen	Anionen
Cs^+ $[\text{NR}_4]^+$ $[\text{PPh}_4]^+$ $[\text{AsPh}_4]^+$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$	I^- ClO_4^- $[\text{BF}_4]^-$ $[\text{PF}_6]^-$ $[\text{AlCl}_4]^-$ $[\text{BPh}_4]^-$ $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{NCS})_4]^-$ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$
Ba^{2+} $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$[\text{SiF}_6]^{2-}$ $[\text{PtCl}_6]^{2-}$
La^{3+} $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \quad \text{M} = \text{Co, Cr, Rh}$ $[\text{M}(\text{en})_3]^{3+} \quad \text{M} = \text{Co, Cr, Rh}$	$[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-} \quad \text{M} = \text{Fe, Co, Cr}$
Th^{4+} $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]^{4+}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ $[\text{M}(\text{CN})_8]^{4-} \quad \text{M} = \text{Mo, W}$

Die Kationen lassen sich klassifizieren in:

- 1.) Einatomige Ionen (Cs^+ , Ba^{2+} , La^{3+} , Th^{4+})
- 2.) Quartäre Ammonium-, Phosphonium- und Arsoniumionen ($[\text{NR}_4]^+$, $[\text{PPh}_4]^+$, $[\text{AsPh}_4]^+$)
- 3.) Komplexkationen (alle übrigen Beispiele in der Tabelle)

Eine ähnliche Klassifizierung ist auch bei den Anionen möglich. Dazu muß man allerdings den Begriff der "Komplexanionen" sehr weit fassen, wenn man etwa ClO_4^- noch dort einordnen will. $[\text{BPh}_4]^-$ kann man als eigene Kategorie auffassen, vergleichbar mit den quartären Kationen.

Es fällt bei der Aufstellung der häufig verwendeten Kationen auf, daß die Kategorie der quartären Ammoniumionen nur unter den Monokationen vertreten ist. Da speziell $[\text{NMe}_4]^+$ und $[\text{NEt}_4]^+$ hier größte praktische Bedeutung haben, sollte man von geeigneten quartären Ammoniumdi-, -tri- und -tetrakationen ähnlich gute Eigenschaften erwarten. Zur Isolierung von Komplexanionen würden möglichst kugelförmige quartäre Ammoniumoligokationen benötigt. Diesen Anforderungen entsprechen am besten Derivate des tertiären Tetraamins Urotropin, $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$, und des tertiären Diamins 1,4-Diaza**b**icyclo[2.2.2]octan (abgekürzt DABCO), $(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}_2$.



Urotropin



"DABCO"

Durch Alkylierung, im einfachsten Fall Methylierung, entstehen daraus Kationen. Es sollten jeweils möglichst alle Stickstoffatome quaternisiert sein, da ungeladene tertiäre Stickstoffatome als Komplexliganden wirken könnten und damit unter Umständen die Stabilisierung von Komplexanionen stören könnten.

Beim Urotropin ist jedoch bislang Permethylierung nicht beschrieben worden. Nur das Methylurotropinium-Kation und das Dimethylurotropinium-Dikation sind bisher bekannt. Die Eignung dieser Kationen zur Isolierung in Lösung stabiler Komplexanionen wird in der vorliegenden Arbeit untersucht.

Dagegen gelingt die vollständige Methylierung von DABCO problemlos. Das Dimethyldabconium-Dikation ist in Lösung und im Kristall recht stabil. Es sollte sich daher gut zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexanionen eignen, insbesondere

(nach Regel 2.) von F. Basolo) von Komplexdianionen. In dieser Arbeit wird dies zunächst schwerpunktmäßig an Komplexdianionen der Koordinationszahl 6 mit lauter gleichen einzähnigen Liganden überprüft, also an Anionen des Typs $[MX_6]^{2-}$. Es war insbesondere beabsichtigt, mit dem Dimethyldabconium-Dikation neue hexakoordinierte Silicat-Anionen $[SiX_6]^{2-}$ zu stabilisieren. Andererseits sollten aber auch durch Variation der Größe, Ladung, Form und Koordinationszahl des Anions Gültigkeit und Grenzen der Regeln von Basolo im Falle des Dimethyldabconium-Dikations ermittelt werden. Es sollte versucht werden, diese Regeln noch zu präzisieren und möglicherweise weitere Regeln zu finden.

Zusammenfassend läßt sich die Problemstellung der vorliegenden Arbeit wie folgt formulieren:

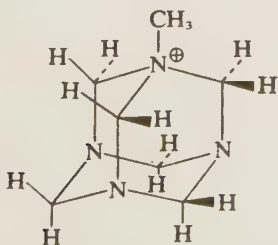
- 1.) Isolierung und Untersuchung der Methylurotropinium- und Dimethylurotropiniumsalze stabiler Komplexanionen.
- 2.) Eignung des Dimethyldabconium-Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexanionen. Anpassung des Prinzips von F. Basolo an dieses spezielle Dikation.
- 3.) Isolierung neuer hexakoordinierter Silicat-Anionen des Typs $[SiX_6]^{2-}$ (X^- = negativ geladener einzähniger Ligand).

2. Methylurotropiniumsalze und Dimethylurotropiniumsalze

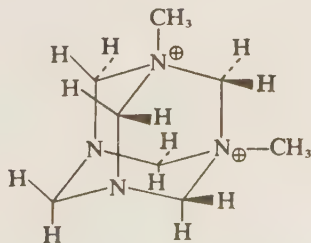
2.1. Einleitung und Literaturübersicht

Urotropin, in korrekter Nomenklatur 1,3,5,7-Tetraazatricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decan, reagiert mit einer Reihe von Methylierungsmitteln zum entsprechenden Monomethylurotropiniumsalz. Das nach korrekter Nomenklatur 1-Methyl-3,5,7-triaza-1-azoniatricyclo-[3.3.1.1^{3,7}]decan genannte Kation wird im folgenden mit [Urotropin•Me]⁺ abgekürzt. Seine Salze (2) können problemlos in wäßriger Lösung mit Komplexanionen umgesetzt werden, da das [Urotropin•Me]⁺-Kation in Wasser stabil ist. Im Labor am bequemsten zugänglich sind [Urotropin•Me]I (3) und [Urotropin•Me](MeSO₄) (4).

Zweifachmethylierung von Urotropin zum 1,3-Dimethyl-5,7-diaza-1,3-diazoniatricyclo[3.3.1.1^{3,7}]decan, abgekürzt mit [Urotropin•2Me]²⁺, gelingt ebenfalls mit Methyljodid (5) und mit Dimethylsulfat (6). Außer diesen Synthesen von [Urotropin•2Me]I₂ bzw. [Urotropin•2Me](MeSO₄)₂ sind noch einige Synthesewege zum Dimethylurotropiniumdinitrat und Dimethylurotropiniumdipikrat beschrieben (5, 7), wobei teilweise das Urotropingerüst erst im Zuge der Synthese aufgebaut wird. Wie D. Malliotacis (6) zeigte, ist das [Urotropin•2Me]²⁺-Dikation in Wasser nur begrenzt stabil. Die Isolierung von Dimethylurotropiniumsalzen komplexer Anionen aus wäßriger Lösung gelingt bei Raumtemperatur nur innerhalb eines Zeitraums von 1/2 bis 1 Stunde, da sich danach bereits ein zu großer Anteil unter Abspaltung einer Methylgruppe in das Monomethylurotropinium-Kation zersetzt hat.

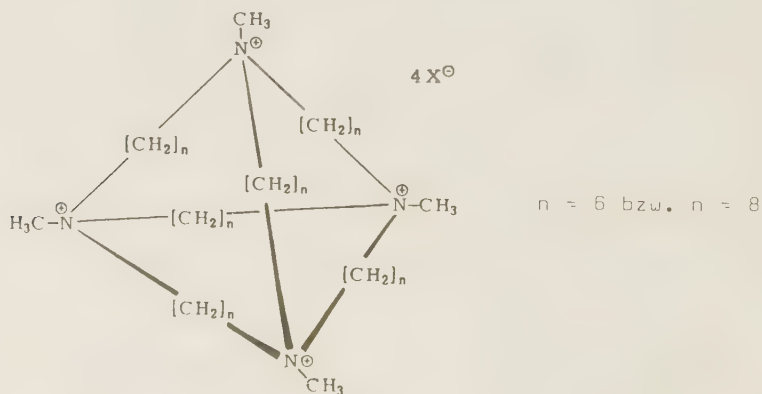


"[Urotropin•Me]⁺"



"[Urotropin•2Me]²⁺"

Es gibt bislang keine Berichte über eine erfolgreiche Drei- oder Vierfachmethylierung von Urotropin. Selbst wenn es gelänge, das Tetramethylurotropinium-Tetrakation herzustellen, wäre es in Lösung vermutlich noch wesentlich instabiler als das $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Dikation. Somit wäre es kaum geeignet zur Stabilisierung von Komplex(tetra)anionen, sondern müßte seinerseits durch ein (stabiles) Tetraanion geeigneter Größe und Form stabilisiert werden. Da sterische Gründe nicht gegen eine Existenz von tetramethyliertem Urotropin sprechen, liegt die Ursache für die bisherige Erfolglosigkeit der Versuche, es herzustellen, wohl darin, daß die Entstehung von vier kationischen Zentren in so geringem Abstand voneinander recht erschwert sein dürfte. Bei Tetraaminen mit Urotropinstruktur, aber einem wesentlich größeren Abstand der Stickstoffatome, den makrotricyclischen Tetraaminen 1,8,15,22-Tetraazatricyclo[13.13.6.6^{8,22}]tetracontan und 1,10,19,28-Tetraazatricyclo[17.17.8.8^{10,28}]dopentacontan, gelingt die Vierfachmethylierung dagegen problemlos, und man erhält die entsprechenden tetraquartären Ammoniumsalze (8, 9):



Diese Tetrakationen sind aber zu groß, als daß sie nach den Regeln von Basolo zur Stabilisierung von Komplexanionen der üblichen Größe geeignet wären.

Die Problemstellung dieses Kapitels der vorliegenden Arbeit beschränkt sich damit auf die Untersuchung von Methylurotropinium- und Dimethylurotropiniumsalzen in Lösung stabiler Komplexanionen. D. Malliotakis (6) setzte bereits $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$

und $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ in wäßriger Lösung mit $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ und mit $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ um.

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ ergab nur mit den Hexacyanoferraten(III), jedoch nicht mit dem Hexacyanoferrat(II) schwerlösliche, gut kristalline Salze. Das Monokation kann offenbar noch mit dem Trianion, aber nicht mehr mit dem Tetraanion ein stabiles Kristallgitter bilden. Die analytische Zusammensetzung und die Kristalldaten wurden bestimmt:

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
monoklin	monoklin
$\text{P}2_1/\text{a}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
$a = 2046 \text{ pm}$	$a = 1049 \text{ pm}$
$b = 1004 \text{ pm}$	$b = 2668 \text{ pm}$
$c = 1371 \text{ pm}$	$c = 942 \text{ pm}$
$\beta = 98.9^\circ$	$\beta = 94.8^\circ$
$V = 2784 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 2627 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$

Die Salze enthalten allerdings als Kationen jeweils zwei $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -Ionen und ein demgegenüber kleineres Alkaliion. Es sollte geprüft werden, ob auch Li^+ , Rb^+ und Cs^+ gleichermaßen ins Kristallgitter eingebaut werden. Wegen der störenden Redoxreaktion



werden die entsprechenden Alkalihexacyanoferrate(III) nicht mit $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]\text{I}$, sondern mit $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}](\text{MeSO}_4)$ umgesetzt. Bei der Umsetzung der Hexacyanocobaltate(III) stört I^- dagegen nicht.

$[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ ergab mit $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ein schwerlösliches Salz der Zusammensetzung $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x = 3$ oder 4), dessen exakter Kristallwassergehalt und dessen Kristalldaten noch unbekannt sind. Aus konzentrierter wäßriger

Lösung fällt es sofort aus, ohne daß dabei Einkristalle für Röntgenuntersuchungen erhalten werden. Trotz der begrenzten Stabilität des Dikations in Wasser sollte durch langsames Kristallwachstum in verdünnter Lösung versucht werden, geeignete Einkristalle zu erhalten.

Malliotacis erhielt in verdünnter wäßriger Lösung weder das $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ - noch das $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz des $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Anions. Durch Arbeiten in konzentrierter Lösung sollte zumindest ein weiterer Syntheserversuch von $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}][\text{SnCl}_6]$ unternommen werden.

2.2. $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -Salze mit Hexacyanoferraten(III) und -cobaltaten(III)

2.2.1. $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 3 - 4$)

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ ergibt mit Lithiumhexacyanoferrat(III) und -cobaltat(III) jeweils ein Li-haltiges Salz der analytischen Zusammensetzung $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co). Nach Debye-Scherrer-Aufnahmen sind die beiden Salze isotyp. Aus wäßriger Lösung kristallisiert jeweils vermutlich das Tetrahydrat ($x = 4$), das beim Trocknen im Vakuum teilweise zum Trihydrat ($x = 3$) verwittert. Die Röntgen-Pulveraufnahmen der getrockneten Salze enthalten nämlich im Vergleich zu denen der feuchten Substanzen einige zusätzliche Reflexe.

2.2.2. $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ reagiert mit $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ zu einem Rb-haltigen Salz der Formel $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Rb}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auch beim Trocknen über P_2O_5 bleibt das Kristallwasser gebunden. Die Kristalldaten wurden durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ermittelt:



monoklin

$P2_1/n$

$a = 1063 \text{ pm}$

$b = 2670 \text{ pm}$

$c = 936 \text{ pm}$

$\beta = 93.8^\circ$

$V = 2652 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 4$

$d_{\text{rönt}} = 1.575 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{exp}} = 1.575 \text{ g/cm}^3$

2.2.3. $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1$ und 4)

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ ergibt mit Cäsiumhexacyanoferrat(III) und -cobaltat(III) jeweils ein Cs-haltiges Salz der analytischen Zusammensetzung $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co). Nach Röntgen-Pulveraufnahmen der feuchten Substanzen sind die beiden Tetrahydrate isotyp. Der Gewichtsverlust beim weiteren Trocknen der an Luft getrockneten Salze über P_2O_5 entspricht einer Abgabe von 3 Molekülen Kristallwasser, so daß danach die (wiederum isotypen) Monohydrate $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co) vorliegen. Eine Zersetzung des Tetrahydrats zum Monohydrat wurde auch im Röntgenstrahl beobachtet, wenn Einkristallaufnahmen an Luft durchgeführt wurden. Durch Überziehen der Einkristalle mit Plastik-Spray konnte die Kristallwasserabgabe so weit verlangsamt werden, daß die Aufnahme von Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen des Tetrahydrats mit kurzen Belichtungszeiten (einige Stunden) gelang. Einkristalle lieferten auch nach vollständiger Zersetzung zum Monohydrat noch auswertbare Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen mit nur mäßig verbreiterten Reflexen. Anscheinend laufen bei der Kristallwasserabgabe nur kleinere Veränderungen im Kristallgitter ab, die Achs-

richtungen bleiben weitgehend unverändert und die einkristalline Ordnung erhalten. Somit gelang die Bestimmung der Kristalldaten beider Hydratstufen:

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Cs}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ orthorhombisch $\text{Pmn}2_1$ oder Pmnm $h0l: h + l = 2n$ $a = 1048 \text{ pm}$ $b = 1547 \text{ pm}$ $c = 908 \text{ pm}$ $V = 1472 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$ $d_{\text{rönt}} = 1.648 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.632 \text{ g/cm}^3$	$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ orthorhombisch $\text{Pmn}2_1$ oder Pmnm $h0l: h + l = 2n$ $a = 1051 \text{ pm}$ $b = 1564 \text{ pm}$ $c = 910 \text{ pm}$ $V = 1496 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$ $d_{\text{rönt}} = 1.615 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.608 \text{ g/cm}^3$
---	---

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Cs}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ monoklin $\text{P}2_1/\text{n}$ $a = 1072 \text{ pm}$ $b = 2709 \text{ pm}$ $c = 936 \text{ pm}$ $\beta = 93.0^\circ$ $V = 2717 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$ $d_{\text{rönt}} = 1.654 \text{ g/cm}^3$	$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Cs}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ monoklin $\text{P}2_1/\text{n}$ $a = 1075 \text{ pm}$ $b = 2715 \text{ pm}$ $c = 940 \text{ pm}$ $\beta = 92.8^\circ$ $V = 2740 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 4$ $d_{\text{rönt}} = 1.632 \text{ g/cm}^3$
---	---

2.2.4. Vergleich der Salze des Typs
 $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{M}^{\text{I}} [\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ wurde in wäßriger Lösung mit Alkali-hexacyano-ferraten(III) bzw. -cobaltaten(III) umgesetzt. Alle verwendeten Alkaliionen von Li^+ bis Cs^+ werden gleichermaßen so ins Kristallgitter eingebaut, daß auf ein $[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anion zwei $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -Kationen und ein Alkali-kation entfallen.

Im Falle des Li^+ und des Cs^+ wurden sowohl das Hexacyano-ferrat als auch das -cobaltat untersucht. Sie sind jeweils isotyp, wobei die kristallographischen Achsen des Hexacyanoferrats wegen des größeren Atomradius von Eisen etwas größer sind als die des Hexacyanocobaltats.

Der Kristallwassergehalt und das Kristallsystem der Salze in Abhängigkeit vom Alkaliion sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{M}^{\text{I}} [\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O} \quad (\text{M} = \text{Fe oder Co})$		
Alkaliion $\text{M}^{\text{I}+}$	Kristallwassergehalt x	Kristallsystem, Raumgruppe
Li^+	4 (3)	nicht ermittelt
Na^+	3	monoklin, $\text{P2}_1/\text{a}$
K^+	1	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Rb^+	1	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$
Cs^+	4 (nach Lufttrocknung)	orthorhombisch, Pmn2_1 oder Pmmn
	1 (nach Trocknung über P_2O_5)	monoklin, $\text{P2}_1/\text{n}$

Daß das Li- und das Na-haltige Salz vier bzw. drei Moleküle Kristallwasser enthalten, die übrigen Salze dagegen nur eines, spricht für eine Koordination der Hydratmoleküle an die Alkali-ionen. Kleine Ionen sind nämlich bei gleicher Ladung stärker hydratisiert als große. Die Cs-haltige Verbindung kristallisiert zwar als Tetrahydrat aus, doch lassen sich drei Moleküle Kristallwasser durch Trocknen leicht entfernen.

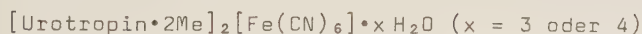
Alle drei Monohydrate kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und sind isotyp. Die Länge der a- und b-Achse nimmt in der Reihe K-, Rb-, Cs-haltiges Salz zu, während die Länge der c-Achse vom Alkaliion unabhängig ist. Der Winkel β nimmt in dieser Reihe von 95° über 94° auf 93° ab.

Die Veränderungen im Kristallgitter beim Übergang der Cs-haltigen Verbindung vom Tetrahydrat zum Monohydrat lassen sich folgendermaßen beschreiben: Aus der orthorhombischen Elementarzelle wird eine doppelt so große monokline. Die Spiegelebene senkrecht zur a-Achse fällt weg unter Aufweitung des rechten Winkels β auf 93° . Die Achse b im monoklinen Monohydrat ist um etwa 13 % gegenüber 2b im orthorhombischen Tetrahydrat geschrumpft. Dagegen sind die monoklinen a- und c-Achsen um 2 bzw. 3 % länger als die orthorhombischen. Das Volumen der Elementarzelle des monoklinen Monohydrats ($Z = 4$) ist um etwa $230 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (Hexacyanocobaltat) bis $250 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (Hexacyanoferrat) kleiner als das Volumen zweier Elementarzellen des orthorhombischen Tetrahydrats ($Z = 2$). Bezogen auf $Z = 4$ werden bei der Trocknung 12 Moleküle Kristallwasser abgegeben. In flüssigem Wasser hat ein H_2O -Molekül einen Platzbedarf von $30 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, in Eis von $32.5 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. 12 H_2O -Moleküle beanspruchen demzufolge $360 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (fl. Wasser) bzw. $390 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (Eis). Die tatsächliche Volumenverminderung der Elementarzelle bei der Kristallwasserabgabe beträgt nur 60 - 70 % des so berechneten Platzbedarfes des Wassers. Die 3 locker gebundenen Wassermoleküle pro Formeleinheit füllten vermutlich unter Aufweitung kleine Hohlräume im Kristallgitter aus. Nach Entfernung des Kristallwassers können sich die Ionen zwar näher kommen, es verbleiben aber weiterhin kleine Hohlräume im Ionengitter.

2.3. $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 3 - 4$)

Die Schwierigkeit, von diesem Salz Einkristalle zu erhalten, besteht darin, daß wegen der begrenzten Stabilität des $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Dikations in Wasser auch bei Raumtemperatur nur ein Zeitraum von maximal 1 Stunde zur Einkristallzüchtung zur Verfügung steht. Bei zu rascher Kristallbildung ist das Produkt andererseits zu feinkristallin. Die optimierten Kristallisationsbedingungen sind im experimentellen Teil (Ab-

schnitt 5.3.2.2.) beschrieben. Von einigen der erhaltenen Kristalle wurden Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen angefertigt. Leider war auch die Qualität der besten Kristalle noch unbefriedigend, und die Reflexe auf den Einkristallaufnahmen, insbesondere auf den Weißenbergaufnahmen höherer Schichtlinien, waren so intensitätsschwach und unscharf, daß es nicht gelang, alle Gitterkonstanten und das Kristallsystem zu ermitteln. Alle aus Drehkristallaufnahme und Weißenberg-Äquator erhaltenen Kristalldaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:



monoklin oder triklin

$$c = 909 \text{ pm}$$

$$a^* = 0.588 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$$

$$b^* = 1.060 \cdot 10^{-3} \text{ pm}^{-1}$$

$$\gamma^* = 87^\circ \text{ oder } 93^\circ$$

$$V = 1460 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 2$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.380 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{für } x = 3)$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.421 \text{ g/cm}^3 \quad (\text{für } x = 4)$$

$$d_{\text{exp}} = 1.411 \text{ g/cm}^3$$

Das Volumen der Elementarzelle wurde dabei nach

$$\text{der Formel } V = \frac{c}{a^* \cdot b^* \cdot \sin \gamma^*} \text{ berechnet (10).}$$

Da die Pulveraufnahme nicht indiziert und die Gitterkonstanten somit nicht verfeinert werden konnten, ist der Wert V für das Volumen der Elementarzelle vermutlich relativ ungenau. Auch die experimentell bestimmte Dichte d_{exp} kann wegen der schlechten Kristallqualität mit einem größeren Fehler behaftet sein. Deshalb war die Bestimmung des exakten Kristallwassergehalts ($x = 3$ oder 4) der Verbindung auch auf röntgenographischem Wege nicht möglich.

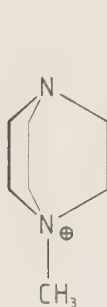
2.4. Umsetzung von [Urotropin·2Me](MeSO₄)₂ mit
(NH₄)₂[SnCl₆]

Selbst beim Vereinigen gesättigter wäßriger Lösungen von [Urotropin·2Me](MeSO₄)₂ und (NH₄)₂[SnCl₆] fiel kein Niederschlag aus. Das angestrebte Salz [Urotropin·2Me][SnCl₆] ist offenbar in Wasser zu gut löslich.

3. Dimethyldabconiumsalze

3.1. Einleitung und Literaturübersicht

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (abgekürzt DABCO) läßt sich mit Methylierungsmitteln wie Methyljodid problemlos sowohl zu 1-Methyl-4-aza-1-azoniabicyclo[2.2.2]octan-Salzen als auch zu 1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-Salzen umsetzen (11). Die beiden Kationen werden im folgenden als Methyl-dabconium- und Dimethyldabconiumkation bezeichnet und mit [DABCO·Me]⁺ bzw. [DABCO·2Me]²⁺ abgekürzt.



"[DABCO·Me]⁺"

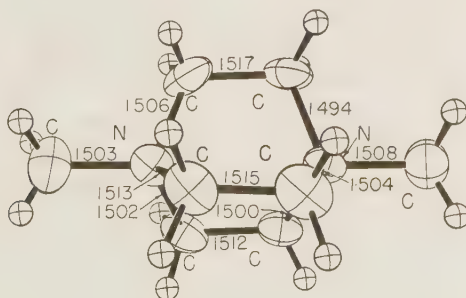


"[DABCO·2Me]²⁺"

Beide Kationen sind in Wasser stabil. In dieser Arbeit wird aber nur das Dikation untersucht, das kein eventuell störendes freies Stickstoffatom enthält. Es gibt bereits einige Veröffentlichungen über die Verwendung des [DABCO·2Me]²⁺-Kations zur Isolierung oder Stabilisierung von Komplexanionen. Bekannt sind die folgenden [DABCO·2Me]²⁺-Salze mit Komplexdianionen:

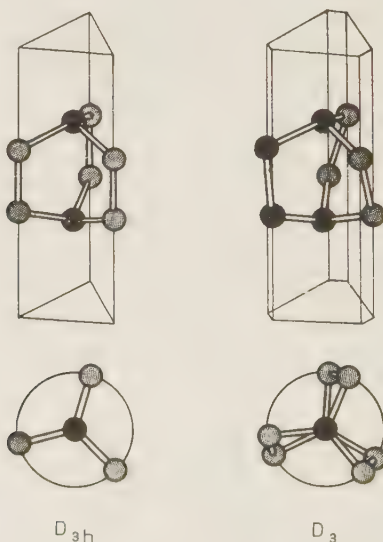
Verbindung	Anmerkungen	Literatur
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{MX}_4]$	$\text{M} = \text{Mn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$ $\text{X} = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$	(12)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{B}_{12}\text{H}_{12}]$		(13)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Ni}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$		(14)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TlCl}_5]$ $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TlBr}_5]$	Anion hoch unsymmetrisch " " "	(15)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{FeCl}_5]$	Anion trigonal bipyramidal	(16)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}_2(\text{CO})_8]$		(17)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}_3(\text{CO})_{11}]$		(18)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^+[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^-$	$\text{L} = \text{Pyridin, Pyridazin, subst. Pyridine und Imidazole}$	(19)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^+[\text{Fe}(\text{CN})_4\text{L}]^-$	$\text{L} = 1,2\text{-Diimine}$	(20)
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^+[\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\}]^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		(21)

Von der letzten Verbindung dieser Zusammenstellung, die als Komplexligand stabilisiertes o-Benzochinon-diimin enthält, liegt eine Röntgenstrukturanalyse vor. Die Struktur des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations in diesem Salz einschließlich der Bindungslängen (in Å) ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Tri- und Tetraanionen sind bisher nicht beschrieben worden. Als einziges Dimethyldabconiumsalz eines Komplexmonoanions bedarf in diesem Zusammenhang $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TeF}_5]_2$ (22) der Erwähnung. In dieser Verbindung

ist das $[\text{TeF}_5]^-$ -Anion laut IR-Spektrum quadratisch pyramidal gebaut, es gehört also zur Punktgruppe C_{4v} . Weitere $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Komplexanionen mit der Koordinationszahl 5 sind $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{FeCl}_5]$, in dem das Anion der Punktgruppe D_{3h} zuzuordnen ist, und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TiX}_5]$, wobei die Anionen hoch unsymmetrisch sind. Das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Dikation selbst kann wie das DABCO-Molekül entweder D_{3h} -Symmetrie besitzen oder, falls es in einer anderen Konformation mit Verdrehung der einen Molekülhälfte gegen die andere um die dreizählige Symmetrieachse vorliegt, D_3 -Symmetrie (21, 23). Die beiden Konformationen sind in den folgenden Abbildungen des DABCO-Gerüsts perspektivisch und in Projektion entlang der dreizähligen Achse gezeigt.



Auffallend viele der als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze isolierten Komplexdianionen sind Fe-Komplexe, insbesondere Fe-CN-Derivate. Alles in allem ist die Zahl der Veröffentlichungen über $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Komplexanionen aber recht gering im Vergleich zu den ungezählten Berichten über Komplexanionen, deren Röntgenstrukturanalyse am Beispiel ihrer gut kristallisierenden $[\text{NMe}_4]^+$ - bzw. $[\text{NEt}_4]^+$ -Salze durchgeführt wurde. Das kann zweierlei Ursachen haben. Entweder ist die Eignung des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von

Komplexanionen weniger gut als erhofft, oder dieses Kation wurde trotz seiner relativ einfachen Zugänglichkeit bisher einfach weitgehend "übersehen".

Die Problemstellung dieses Kapitels war es deshalb zunächst zu untersuchen, ob man gut kristallisierende $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze bekannter stabiler Komplexdianionen erhält, um gegebenenfalls dann neue Komplexanionen durch das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation zu stabilisieren. Die Versuche, mit denen Gültigkeit und Grenzen der Regeln von Basolo im Falle des Dimethyldabconium-Dikations untersucht werden sollten, lassen sich in 5 Abschnitte gliedern:

- 1.) Versuche, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Komplexdianionen verschiedener Größe zu erhalten, insbesondere von Anionen des Typs $[\text{MX}_6]^{2-}$ (M^{4+} = Element der 4. Hauptgruppe, X^- = (Pseudo-)halogenid, Koordinationszahl 6). Damit soll der Einfluß der Ionengröße untersucht werden (Regel 1.) von F. Basolo).
- 2.) Versuche, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Komplexanionen einer Ladung ungleich 2- zu erhalten. Hierbei interessierte vor allem die Frage, ob bei Umsetzung mit den Alkalihexacyanometallaten(III) das Alkaliion wie bei den $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -Salzen mit in das Kristallgitter eingebaut wird oder nicht. Ganz allgemein soll hier untersucht werden, inwieweit auch Ionen nicht entgegengesetzt gleicher Ladung gut kristalline Salze bilden, bzw. wie streng die Regel 2.) von Basolo erfüllt sein muß.
- 3.) Versuche, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze nicht komplexer Oligoanionen zu erhalten. Diese sind im Gegensatz zu Komplexionen meist nicht näherungsweise kugelförmig, sondern eher langgestreckt mit mehreren anionischen Zentren. Sie haben damit nicht, wie in der 3. Regel von Basolo gefordert, eine ähnliche Form wie das ungefähr kugelförmige Dimethyldabconiumkation.
- 4.) Man kann daran denken, zusätzlich zu den drei Regeln von Basolo noch eine vierte zu postulieren mit folgendem Inhalt: "Kation und Anion sollen die gleiche Symmetrie besitzen." Die gleiche D_{3h} -Symmetrie wie (unverdrilltes) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ besitzen trigonal bipyramidale Anionen. Wie bereits ausgeführt, wurden zwar mehrere Komplexanionen mit der Koordinationszahl 5 als Dimethyldabconiumsalz isoliert, aber nur in einem einzigen

Fall hat das Anion ($[\text{FeCl}_5]^{2-}$) tatsächlich D_{3h} -Symmetrie. Das spricht nicht gerade für die Gültigkeit der oben postulierten Regel. Dennoch sollte versucht werden, noch einige weitere pentakoordinierte Komplexanionen als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz zu isolieren, und die Anionensymmetrie IR-spektroskopisch zu klären.

5.) Da sich Fe-CN-Derivate offenbar recht gut als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze isolieren lassen, sollte dies auch bei einigen Anionen des Typs $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{4-}$, die sonst nur schlecht kristalline Salze bilden, versucht werden.

Für gewöhnlich diene bei den Umsetzungen das am bequemsten zugängliche $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ (12) als Ausgangsverbindung. In Fällen, bei denen I^- wegen des niedrigen Redoxpotentials I^-/I_2 ($E_0 = +0.54 \text{ V}$) stört, z. B. bei der Umsetzung mit $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Salzen (siehe auch S. 7), wurde stattdessen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ verwendet. Das Redoxpotential Cl^-/Cl_2 ($E_0 = +1.36 \text{ V}$) ist so hoch, daß es in keinem Fall mehr zu Störungen durch Cl^- kommt.

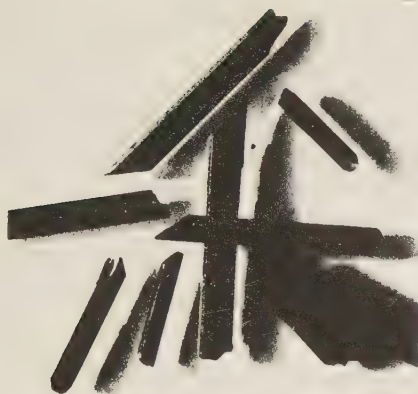
3.2. Neue $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit Monoanionen

3.2.1. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$

Das bisher nicht in der Literatur beschriebene Dimethyldabconium-dithiocyanat wurde als Ausgangsverbindung zur Synthese von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ benötigt. Da es erwartungsgemäß sehr gut wasserlöslich ist, kann es nicht durch einfaches Ausfällen mit SCN^- aus $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ hergestellt werden. Es wurde mit Hilfe eines Anionenaustauschers synthetisiert.

3.2.2. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{I}_3)_2$

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]\text{I}$ reagiert mit einem Äquivalent I_2 in Alkohol zu $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]\text{I}_3$ (24). Dabei ist unklar, ob tatsächlich ein I_3^- -Ion vorliegt, oder ob I_2 einen Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplex mit einem der drei freien Stickstoffatome des $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -Kations bildet. Bei dem bisher nicht bekannt gewesenen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{I}_3)_2$ besteht dagegen diese zweite Möglichkeit nicht. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{I}_3)_2$ wurde durch Umsetzung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ mit 2 Äquivalenten I_2 in Methanol erhalten.



[Urotropin·Me]I₃

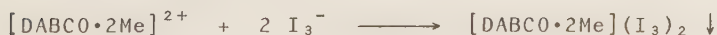
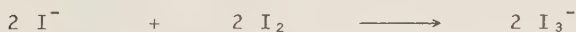
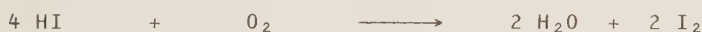
1 mm



[DABCO·2Me](I₃)₂

1 mm

Es entsteht aber auch in Form schöner, mehrere Millimeter langer, metallisch grau glänzender Nadeln bei längerem Stehen angesäuerter wäßriger Lösungen von [DABCO·2Me]I₂ an Luft nach folgendem Reaktionsschema:



In langsamer Reaktion wird durch Luftsauerstoff ein Teil des Iodids zu Iod oxidiert, das sofort mit weiterem Iodid zu I₃⁻ abreagiert. Sodann fällt das in Wasser unlösliche [DABCO·2Me](I₃)₂ aus. Es ist ebenfalls unlöslich in apolaren Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Methylenchlorid sowie Diethylether. In Methanol und Ethanol löst es sich wenig mit gelber Farbe. In polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylsulf-oxid, Acetonitril oder Aceton löst es sich gut mit rötlicher Farbe. Im Gegensatz zum reinen Wasser ist es in einer wäßrigen Stärkelösung sehr gut löslich unter Bildung des blauvioletten Iod-Stärke-Komplexes. Das Löslichkeitsverhalten ähnelt dem von [Urotropin·Me]I₃, abgesehen davon, daß hier die Lösungen in

Methanol und Ethanol etwas intensiver gefärbt sind und $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}] \text{I}_3$ sich auch in Methylenchlorid mit gelber Farbe wenig löst. Festes $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] (\text{I}_3)_2$ unterscheidet sich durch seine graue Farbe von $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}] \text{I}_3$, das in Form von dunkellilafarbenen, an Kaliumpermanganat erinnernden, Nadeln kristallisiert.

3.3. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit Dianionen

3.3.1. Umsetzung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] \text{I}_2$ mit $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$

Beim Vereinigen gesättigter wäßriger Lösungen von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] \text{I}_2$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ (Löslichkeit bei 17°C : $18.6 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$) fiel kein Niederschlag aus. Das angestrebte Salz $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SiF}_6]$ ist offenbar in Wasser zu gut löslich. Weitere Syntheseveruche wurden nicht unternommen.

3.3.2. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SnCl}_6]$

Dimethyldabconium-hexachlorostannat wird kristallwasserfrei aus $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ und $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ in relativ konzentrierter wäßriger Lösung erhalten.

3.3.3. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$

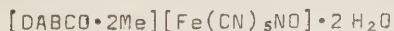
Diese Verbindung wurde wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Anions in trockenem Acetonitril synthetisiert. Sie wird ausführlich in Abschnitt 4.2.1. im Zusammenhang mit anderen Salzen hexakoordinierter Silicat-Anionen beschrieben. Für die Diskussion der Eignung des Dimethyldabconiumkations zur Stabilisierung von Komplexanionen ist von Bedeutung, daß dieses Salz im triklinen System kristallisiert und zur Verzwillingung neigt. Die Kristallisationsneigung ist geringer als die des entsprechenden Tetramethyl- oder -ethylammoniumsalzes. Besonders $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist in Acetonitril schwerer löslich.

3.3.4. [DABCO·2Me][Fe(CN)₅NO]·2 H₂O

[DABCO·2Me]²⁺ reagiert mit Na₂[Fe(CN)₅NO]·2 H₂O in Lösung zu einem kristallwasserhaltigen Salz der analytischen Zusammensetzung [DABCO·2Me][Fe(CN)₅NO]·2 H₂O. In der folgenden Tabelle sind die Anionen-Banden im IR-Spektrum von Dimethyldabconium-pentacyanonitrosylferrat(2-), [DABCO·2Me][Fe(CN)₅NO]·2 H₂O, den literaturbekannten [Fe(CN)₅NO]²⁻-Banden des Na₂[Fe(CN)₅NO]·2 H₂O (25) gegenübergestellt.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{NO}	$\delta_{\text{FeNO}} \cdot \nu_{\text{FeN}}$	δ_{FeCN}	ν_{FeC}
[DABCO·2Me][Fe(CN) ₅ NO]·2 H ₂ O	2143 m	1948 vs	656 m	492 vw	407 s
	2134 m		591 w, b	452 vw	
	2131 s				
Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO]·2 H ₂ O	2170 m	1935 vs	658 m	497 w	430 sh
	2160 m		647 m	466 w	422 s
	2158 m				416 s
	2142 s				

Die Kristalldaten wurden durch Drehkristall- und Weissenberg-aufnahmen ermittelt:



triklin

$$a = 968 \text{ pm}$$

$$b = 1141 \text{ pm}$$

$$c = 908 \text{ pm}$$

$$\alpha = 90.6^\circ$$

$$\beta = 98.5^\circ$$

$$\gamma = 112.0^\circ$$

$$V = 917 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 2$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.428 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{exp}} = 1.422 \text{ g/cm}^3$$

3.3.5. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Dieses Salz kristallisiert wegen seiner guten Wasserlöslichkeit nur aus sehr konzentrierten wäßrigen Lösungen von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ aus. Auch beim Trocknen über P_2O_5 bleibt das Kristallwasser gebunden.

3.4. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit Hexacyanoferraten(III) und -cobaltaten(III)

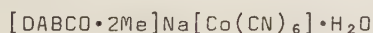
3.4.1. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ ergibt mit Lithiumhexacyanoferrat(III) und -cobaltat(III) in wäßriger Lösung jeweils ein recht schwerlösliches Li-haltiges Salz der analytischen Zusammensetzung $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (M = Fe oder Co). Auch beim Trocknen über P_2O_5 bleibt das Kristallwasser gebunden. Die beiden Salze sind isotyp. Die Kristalldaten wurden durch Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelt:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$
monoklin	monoklin
$\text{P}2_1/\text{n}$	$\text{P}2_1/\text{n}$
$a = 1458 \text{ pm}$	$a = 1463 \text{ pm}$
$b = 1539 \text{ pm}$	$b = 1539 \text{ pm}$
$c = 799 \text{ pm}$	$c = 806 \text{ pm}$
$\beta = 91.3^\circ$	$\beta = 91.3^\circ$
$V = 1791 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 1815 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 4$	$Z = 4$
$d_{\text{rönt}} = 1.418 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rönt}} = 1.388 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{exp}} = 1.395 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{exp}} = 1.376 \text{ g/cm}^3$

3.4.2. [DABCO·2Me]Na[Co(CN)₆]·H₂O

[DABCO·2Me]²⁺ reagiert mit Na₃[Co(CN)₆] in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur zu einem Na-haltigen Salz der Formel [DABCO·2Me]Na[Co(CN)₆]·H₂O. Auch beim Trocknen über P₂O₅ bleibt das Kristallwasser gebunden. Die entsprechende Umsetzung mit Na₃[Fe(CN)₆] in etwas weniger konzentrierter Lösung ergab ebenso wie die Umsetzung mit Na₃[Co(CN)₆] bei 8 °C dagegen eine Na-freie Verbindung (siehe Abschnitt 3.4.5.). Die Kristalldaten von [DABCO·2Me]Na[Co(CN)₆]·H₂O wurden durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ermittelt:



monoklin

P2₁/n

a = 1441 pm

b = 1446 pm

c = 858 pm

β = 90.6°

V = 1787 · 10⁶ pm³

Z = 4

d_{rönt} = 1.480 g/cm³

d_{exp} = 1.481 g/cm³

a-Achse und b-Achse sind nahezu gleich lang, der Winkel β unterscheidet sich kaum von 90°. Die Weissenbergaufnahmen beweisen aber, daß ein monoklines und nicht ein tetragonales System vorliegt. Eine vollständige tetragonale Indizierung der Pulveraufnahme gelingt ebenfalls nicht.

3.4.3. [DABCO·2Me]K[M(CN)₆]

[DABCO·2Me]²⁺ ergibt mit Kaliumhexacyanoferrat(III) und -cobaltat(III) in wäßriger Lösung bei Raumtemperatur jeweils ein K-haltiges, kristallwasserfreies Salz der analytischen Zusammensetzung [DABCO·2Me]K[M(CN)₆] (M = Fe oder Co). Die beiden Salze sind isotyp. In einem weiteren Ansatz wurde [DABCO·2Me]²⁺ mit K₃[Co(CN)₆] in etwas verdünnterer Lösung bei 8 °C umgesetzt. Dabei wurden nebeneinander Kristalle von [DABCO·2Me]K[Co(CN)₆] und einer K-freien Verbindung (siehe Abschnitt 3.4.5.) erhalten. Die Kristalldaten der beiden K-haltigen Verbindungen wurden durch Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelt:

[DABCO·2Me]K[Co(CN) ₆]	[DABCO·2Me]K[Fe(CN) ₆]
hexagonal	hexagonal
P6 ₃ , P6 ₃ /m oder P6 ₃ 22	P6 ₃ , P6 ₃ /m oder P6 ₃ 22
0 0 1: 1 = 2n	0 0 1: 1 = 2n
a = 1458 pm	a = 1464 pm
c = 1371 pm	c = 1376 pm
V = 2524 · 10 ⁶ pm ³	V = 2554 · 10 ⁶ pm ³
Z = 6	Z = 6
d _{rönt} = 1.565 g/cm ³	d _{rönt} = 1.534 g/cm ³
d _{exp} = 1.557 g/cm ³	d _{exp} = 1.529 g/cm ³

3.4.4. [DABCO·2Me]NH₄[M(CN)₆]

Versetzt man eine bei Raumtemperatur gesättigte wäßrige Lösung von [DABCO·2Me]₃[M(CN)₆]₂ (M = Fe oder Co) mit überschüssigem NH₄Cl und kühlt die Mischung auf 8 °C ab, so erhält man nebeneinander Kristalle von [DABCO·2Me]₃[M(CN)₆]₂·12 H₂O und von [DABCO·2Me]NH₄[M(CN)₆]. Das Gemisch kann aufgrund der unterschiedlichen Dichte oder des deutlich verschiedenen Aussehens von NH₄-freier und NH₄-haltiger Verbindung getrennt

werden. Sie unterscheiden sich in der Kristallform, die Hexacyanoferrate auch in der Farbe. In einem weiteren Versuch wurde $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] \text{I}_2$ mit $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in konzentrierterer Lösung bei Raumtemperatur umgesetzt. Dabei wurde ausschließlich die NH_4 -haltige Verbindung als feinkristallines Pulver erhalten. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ konnte nicht umkristallisiert werden, da aus der heißen Lösung stets $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ (siehe Abschnitt 3.4.5.) auskristallisierte. Die beiden Salze der analytischen Zusammensetzung $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$ sind isotyp. Ihre Kristalldaten wurden durch Drehkristall- und Weißbergtaufnahmen ermittelt:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
hexagonal	hexagonal
$\text{P6}_3, \text{P6}_3/\text{m}$ oder P6_322	$\text{P6}_3, \text{P6}_3/\text{m}$ oder P6_322
$001: 1 = 2n$	$001: 1 = 2n$
$a = 848 \text{ pm}$	$a = 852 \text{ pm}$
$c = 1397 \text{ pm}$	$c = 1402 \text{ pm}$
$V = 871 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 882 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 2$	$Z = 2$
$d_{\text{rönt}} = 1.431 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rönt}} = 1.402 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{exp}} = 1.430 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{exp}} = 1.394 \text{ g/cm}^3$

3.4.5. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 1, 8$ und 12)

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ ergibt mit Cäsiumhexacyanoferrat(III) und -cobaltat(III) jeweils ein Cs-freies Salz der analytischen Zusammensetzung $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co). $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ wurde außerdem bei der Umsetzung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ mit $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ oder mit $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erhalten. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ konnte auch isoliert werden bei Umsetzungen von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ mit $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, mit $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bei 8°C und – ebenfalls nur in der Kälte – neben $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bei der Umsetzung mit $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$. Die

beiden 12-Hydrate sind isotyp. Ihre Kristalldaten wurden durch Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelt:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
triklin	triklin
$a = 1440 \text{ pm}$	$a = 1444 \text{ pm}$
$b = 2221 \text{ pm}$	$b = 2222 \text{ pm}$
$c = 871 \text{ pm}$	$c = 877 \text{ pm}$
$\alpha = 100.8^\circ$	$\alpha = 100.9^\circ$
$\beta = 99.1^\circ$	$\beta = 98.8^\circ$
$\gamma = 76.1^\circ$	$\gamma = 76.0^\circ$
$V = 2638 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 2665 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 2$	$Z = 2$
$d_{\text{rönt}} = 1.351 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rönt}} = 1.330 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{exp}} = 1.350 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{exp}} = 1.326 \text{ g/cm}^3$

Die röntgenographische Bestimmung des Kristallwassergehalts ergab recht genau 12 Moleküle H_2O pro Formeleinheit. Die Ergebnisse der quantitativen Elementaranalyse wären auch mit einem 11-Hydrat noch vereinbar, doch der Gewichtsverlust beim Trocknen über P_2O_5 erfordert einen Mindestgehalt von ursprünglich 11.6 Molekülen Kristallwasser pro Formeleinheit. Ausgehend vom 12-Hydrat bedeutet dieser Trocknungsverlust, daß das letzte Äquivalent Wasser beim Trocknen nicht vollständig abgegeben wird. An Luft wird bis zum ursprünglichen Gehalt Wasser wieder aufgenommen. Insbesondere die Rehydratisierung zum Monohydrat scheint sehr rasch zu verlaufen, da die Elementaranalysen der getrockneten Salze trotz Aufbewahrung unter weitgehendem Feuchtigkeitsausschluß auf einen Restwassergehalt von einem Molekül H_2O pro Formeleinheit hindeuten. Für eine Formel $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co) der getrockneten Proben sprechen auch die röntgenographischen Untersuchungen. Obwohl nach der Trocknung keine Einkristalle mehr vorlagen, gelang die Bestimmung der Kristalldaten der (wiederum isotypen)

Monohydrate, weil ihre Röntgen-Pulveraufnahmen hexagonal indiziert werden konnten.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hexagonal $a = 1783 \text{ pm}$ $c = 768 \text{ pm}$ $V = 2114 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$ $d_{\text{rönt}} = 1.374 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.378 \text{ g/cm}^3$	$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hexagonal $a = 1789 \text{ pm}$ $c = 768 \text{ pm}$ $V = 2130 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 2$ $d_{\text{rönt}} = 1.355 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.345 \text{ g/cm}^3$
--	--

Eine weitere Hydratstufe konnte durch Zufall isoliert werden. Bei dem Versuch, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ aus heißem Wasser umzukristallisieren, wurde unerwartet eine NH_4 -freie Verbindung erhalten, die als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ identifiziert werden konnte. Die großen, gut ausgebildeten Kristalle sind an Luft und in der erkalteten Mutterlauge stabil. Sie nehmen nicht wie feingepulvertes $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ rasch bis zum 12-Hydrat Wasser aus der Luft auf. So konnten die Kristalldaten des 8-Hydrats durch Drehkristall- und Weissenbergaufnahmen ermittelt werden:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ tetragonal $a = 1637 \text{ pm}$ $c = 2721 \text{ pm}$ $V = 7293 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ $Z = 6$ $d_{\text{rönt}} = 1.367 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.370 \text{ g/cm}^3$

Bis auf geringe Abweichungen handelt es sich offenbar um ein innenzentriertes Gitter. Alle starken und auch fast alle beobachteten schwächeren Reflexe in den Weißenbergaufnahmen erfüllen die geforderten Bedingungen für Nichtauslöschung für die Raumgruppe $I4_1/acd$: hkl : $h + k + l = 2n$

$$hk0: h, (k) = 2n$$

$$0kl: l, (k) = 2n$$

$$hhl: 2h + l = 4n$$

Nur zwei schwache, aber eindeutig erkennbare Reflexe (331 und 711) sind nach der Reflexionsbedingung für hkl - (und hhl -) Reflexe nicht erlaubt. Es ist unsicher, ob wenigstens die verbleibenden Auslöschungsregeln für $hk0$ - und $0kl$ -Reflexe tatsächlich gelten, oder ob nur alle diese Reflexe so schwach sind, daß keiner davon beobachtet werden konnte. Wegen dieser Unsicherheit und der weiteren Schwierigkeit, die im tetragonalen System ungewöhnliche Zahl der Formeleinheiten $Z = 6$ zu erklären, gelang es nicht, die tatsächliche Raumgruppe zu bestimmen.

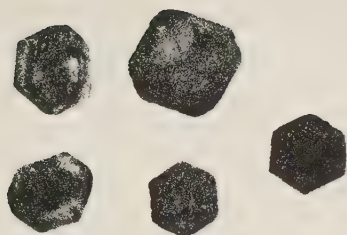
3.4.6. Vergleich und Diskussion

3.4.6.1. Kristallographische Daten

$[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ wurde in wäßriger Lösung mit Alkalihexacyanoferraten(III) bzw. -cobaltaten(III) umgesetzt. Soweit sich die erhaltenen Salze nur im Übergangsmetall unterscheiden (Fe oder Co), sind sie isotyp, wobei die kristallographischen Achsen des Hexacyanoferrats wegen des größeren Atomradius von Eisen etwas größer sind als die des Hexacyanocobaltats.

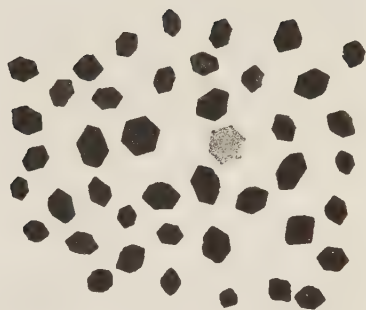
$[DABCO \cdot 2Me]Li[M(CN)_6] \cdot H_2O$ und $[DABCO \cdot 2Me]Na[Co(CN)_6] \cdot H_2O$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und sind isotyp. Die c-Achse ist bei der Na-haltigen Verbindung länger als bei der Li-haltigen, während die a-Achse und vor allem die b-Achse bei dem Na-haltigen Salz kürzer ist, so daß die Volumina der Elementarzellen in beiden Fällen praktisch gleich sind.

$[DABCO \cdot 2Me]K[M(CN)_6]$ und $[DABCO \cdot 2Me]NH_4[M(CN)_6]$ kristallisieren jeweils im hexagonalen Kristallsystem. Die Elementarzelle der K-haltigen Verbindung ist dreimal so groß wie die der NH_4 -haltigen. Das K-haltige Salz hat nämlich eine Überstruktur mit



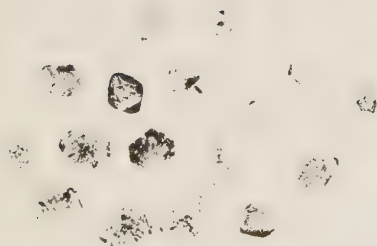
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$

1 mm



$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

1 mm



$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$

1 mm



$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

1 mm

einer a-Achse der $\sqrt{3}$ fachen Länge der a-Achse des NH_4 -haltigen Salzes. Die von der Überstruktur herrührenden Röntgenreflexe sind recht intensitätsschwach. In den Weißbergaufnahmen fallen sie erst etwa ab der 2. Schichtlinie auf und sind ab der Weißbergaufnahme der 6. Schichtlinie etwa gleich intensitäts-

stark wie die übrigen Reflexe. Abgesehen davon benötigt das NH_4^+ -Ion etwas mehr Platz als das K^+ -Ion. Die c-Achse ist bei der K-haltigen Verbindung um etwa 2 % kürzer als bei der NH_4 -haltigen, die a-Achse um etwa 1 % kürzer als $\sqrt{3}a$ bei der NH_4 -haltigen Verbindung.

3.4.6.2. Löslichkeit

Die Löslichkeit der Dimethyldabconium-hexacyanometallate(III) in Wasser wurde bei 20 °C bestimmt.

Bei den Salzen des Typs $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{\text{M}^{\text{I}}}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Li, Na, K, NH}_4$; $\text{M} = \text{Fe, Co}$; $x = 0, 1$) gilt für das Löslichkeitsprodukt:

$$K_L = c[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+} \cdot c_{\text{M}^{\text{I}+}} \cdot c[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$$

In der gesättigten Lösung besteht folgender Zusammenhang zwischen der molaren Löslichkeit $c[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{\text{M}^{\text{I}}}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O} \equiv C_S$ und den Konzentrationen der einzelnen Ionen:

$$c[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+} = c_{\text{M}^{\text{I}+}} = c[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-} = C_S$$

Aus der molaren Löslichkeit der Salze (in mol/l) läßt sich dann der Wert des Löslichkeitsproduktes berechnen nach:

$$K_L = C_S^3$$

Die entsprechenden Beziehungen für die Salze $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe, Co}$) lauten:

$$K_L = c^3[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+} \cdot c^2[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$$

$$c[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+} = 3 C_S$$

$$c[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-} = 2 C_S$$

Durch Einsetzen erhält man:

$$K_L = 108 C_S^5$$

Löslichkeiten und Löslichkeitsprodukte der untersuchten Salze sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Verbindung	Löslichkeit (g/l)	molare Löslichkeit (mmol/l)	$c[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ (mmol/l)	$c[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}$ (mmol/l)	Löslichkeits- produkt K_L
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	7.4	6.9	20.7	13.8	$1.7 \cdot 10^{-9}$
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$	5.9	5.5	16.6	11.0	$5.5 \cdot 10^{-10}$
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.8	4.8	4.0		$1.1 \cdot 10^{-7}$
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.5	4.0			$6.4 \cdot 10^{-8}$
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Na}[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	7.2	18.0	$5.8 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Co}(\text{CN})_6]$	10.1	25.4	$1.6 \cdot 10^{-5}$		
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	7.0	17.8	$5.7 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]^*$	6.0	16.0	$4.1 \cdot 10^{-6}$		
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^*$	3.0	8.0	$5.1 \cdot 10^{-7}$		

* Die Werte für die beiden NH_4 -haltigen Salze sind ungenauer als die anderen, da von diesen Verbindungen nur geringe Substanzmengen zur Verfügung standen.

Die molare Löslichkeit der Dimethyldabconiumhalogenide, $C[DABCO \cdot 2Me]X_2 \approx 5$ bis 10 mol/l, ist etwa um einen Faktor 1000 größer, als die der in der Tabelle aufgeführten Komplexsalze. Die Dimethyldabconium-hexacyanoferrate(III) sind schlechter löslich als die entsprechenden Dimethyldabconium-hexacyanocobaltate(III). Das gilt sowohl für die alkalihaltigen als auch für das alkalifreie Salz. Die Löslichkeiten wurden quantitativ nur bei 20 °C bestimmt. Qualitativ wurde darüberhinaus festgestellt, daß mit sinkender Temperatur die Löslichkeit der alkalifreien Salze stärker abnimmt als die der alkalihaltigen. Das äußerte sich auch darin, daß bei den Ansätzen mit Natrium- bzw. Kalium-hexacyanocobaltat(III) bei Raumtemperatur das Alkaliion eingebaut wurde, bei 8 °C dagegen nicht. Die Löslichkeiten der Na-, K- und NH_4 -haltigen Salze liegen in der gleichen Größenordnung wie die der alkalifreien Salze. Die Li-haltigen Salze sind demgegenüber deutlich schlechter löslich. Li^+ wird bevorzugt immer eingebaut, auch in der Kälte.

3.4.6.3. Einbau von Alkaliionen, Kristallwassergehalt

Die Ionenladung des Dimethyldabconiumkations, $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$, und der Hexacyanometallate(III), $[M(CN)_6]^{3-}$, ist nicht entgegengesetzt gleich, wie das in der Regel 2.) von Basolo für die Bildung schwerlöslicher, gut kristalliner Salze gefordert wird. Folglich können diese beiden Ionen nicht im Verhältnis 1:1 zu einem Salz zusammentreten. Es sind zwei vernünftige Möglichkeiten denkbar, wie das System auf die unterschiedlichen Ionenladungen reagieren kann. Entweder es bildet sich ein 3:2-Salz, oder das einwertige Gegenkation der eingesetzten Hexacyanometallate(III), zumeist ein Alkaliion, wird mit eingebaut, so daß ein alkalihaltiges 1:1:1-Salz auskristallisiert. Je nach angebotenen Alkaliionen wurden beide Möglichkeiten realisiert. Ein alkalihaltiges Salz kristallisiert immer dann aus, wenn es unter den gewählten Versuchsbedingungen schwerer löslich ist als $[DABCO \cdot 2Me]_3[M(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$, oder seine Keimbildung begünstigt ist.

Die Li-haltigen 1:1:1-Salze sind bei weitem am schwersten löslich. Dafür bietet sich folgende Erklärung an: Die beiden großen Ionen bilden ein stabiles 1:1-Gitter. Das mit aus-

kristallisierende Molekül Kristallwasser kann bei Raumtemperatur selbst bei Trocknung über P_2O_5 nicht entfernt werden. Das deutet auf eine Koordination an das kleine Li^+ -Ion hin. Das $[Li \cdot OH_2]^+$ -Aggregat findet eine gut passende Lücke, so daß ein stabiles, schwerlösliches Salz entsteht.

Die übrigen isolierten 1:1:1-Salze besitzen eine ähnliche Löslichkeit wie das alkalifreie 3:2-Salz. Ihre Bildung hängt ab von Faktoren wie Temperatur und Konzentration. Bei Raumtemperatur kristallisieren die alkalihaltigen Salze aus, vermutlich weil Na^+ , K^+ oder NH_4^+ umso leichter ihre Hydrathülle abstreifen, je höher die Temperatur ist. In der Kälte sind sie stärker und fester hydratisiert und damit zu groß für einen Einbau ins Kristallgitter, so daß hier das alkalifreie 3:2-Salz auskristallisieren kann. Das Na^+ -Ion als kleinstes der drei Ionen wird wie schon Li^+ mit einem fest gebundenen Molekül Kristallwasser in das Kristallgitter eingebaut, während die größeren Ionen K^+ und NH_4^+ beim Einbau ihre Hydrathülle vollständig abstreifen. Sowohl $[Na \cdot OH_2]^+$ als auch K^+ oder NH_4^+ finden aber keine so günstige Lücke wie $[Li \cdot OH_2]^+$, so daß keine so schwerlöslichen 1:1:1-Salze wie im Falle des Li^+ mehr möglich sind.

Versuche, Rb- oder Cs-haltige 1:1:1-Salze zu isolieren, gelangen nicht. Diese Alkaliionen sind auch unhydratisiert zu groß, um im Gitter der beiden anderen Ionen noch eine Lücke zu finden. So werden die relativ schwerer löslichen 3:2-Salze erhalten. Auch ein Hydroniumsalz des Typs $[DABCO \cdot 2Me]H_3O[M(CN)_6]$ war nicht isolierbar, obwohl H_3O^+ an sich klein genug für einen Einbau wäre. Es ist aber wohl zu stark hydratisiert ($H_9O_4^+$?) und damit doch zu groß.

Die alkalifreien 3:2-Salze haben zwar mit 12 Molekülen H_2O pro Formeleinheit einen wesentlich höheren Kristallwassergehalt als die alkalihaltigen 1:1:1-Salze, doch läßt sich dieses Wasser durch Trocknung über P_2O_5 fast vollständig entfernen, weil es nicht wie im Falle von Li^+ oder Na^+ fest an ein Alkaliion koordiniert ist, sondern wohl einfach kleine Hohlräume im Kristallgitter ausfüllt. Aus warmem Wasser kristallisiert von vornherein nur ein kristallwasserärmeres 8-Hydrat aus. Das Volumen der Elementarzelle des Monohydrats ist um etwa $530 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ kleiner als das Volumen der Elementarzelle des

12-Hydrats. Dabei entspricht dem Übergang vom 12-Hydrat zum 8-Hydrat eine Volumenverminderung von $210 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, dem Übergang vom 8-Hydrat zum Monohydrat eine von $320 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ (jeweils bezogen auf $Z = 2$). Die bei der Trocknung pro Elementarzelle insgesamt abgegebenen 22 Moleküle Kristallwasser haben in flüssigem Wasser einen Platzbedarf von $660 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$, in Eis von $715 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$. Die tatsächliche Volumenverminderung der Elementarzelle bei der Kristallwasserabgabe beträgt also nur 75 - 80 % dieses Platzbedarfs. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2\text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gemacht und zu erklären versucht (siehe S. 12).

3.4.6.4. Li-Nachweis mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$

In Anbetracht der Schwerlöslichkeit der Salze $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co) kann man eine Verwendung einer gesättigten wäßrigen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ -Lösung als Reagenz zum maßchemischen qualitativen Li-Nachweis in Betracht ziehen. Die Grenzkonzentration für Li^+ , oberhalb der es zur Ausfällung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ kommt, läßt sich aus dem Löslichkeitsprodukt berechnen (siehe S. 30):

$$c_{\text{Li}^+} = \frac{K_L}{c_{[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}} \cdot c_{[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}}}$$

Für $c_{[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}}$ und $c_{[\text{M}(\text{CN})_6]^{3-}}$ müssen die Werte für die gesättigte $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ -Lösung in mol/l eingesetzt werden (siehe Tabelle auf S. 31). Man erhält

$$c_{\text{Li}^+} = 3.9 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l für das Reagenz mit } \text{M} = \text{Co} \text{ und}$$

$$c_{\text{Li}^+} = 3.5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l für das Reagenz mit } \text{M} = \text{Fe}.$$

Üblicherweise werden die Grenzkonzentrationen GK in g des Stoffes pro Lösungsvolumen in ml angegeben (26a). Es ergibt sich

$$\text{GK} = 2.7 \text{ mg Li/l} = 1 \text{ g Li} / 3.7 \cdot 10^5 \text{ ml} = 10^{-5.6} [\text{g Li/ml}] \text{ für } \text{M} = \text{Co} \text{ und}$$

$$\text{GK} = 2.4 \text{ mg Li/l} = 1 \text{ g Li} / 4.1 \cdot 10^5 \text{ ml} = 10^{-5.6} [\text{g Li/ml}] \text{ für } \text{M} = \text{Fe}.$$

Der negative dekadische Logarithmus der GK ist als pD-Wert definiert, er beträgt jeweils 5.6. Für die Brauchbarkeit einer Nachweisreaktion ist nicht allein die rechnerische Empfindlichkeitsgrenze ausschlaggebend. Bei einer Fällungsreaktion kommt

es darauf an, daß sich der charakteristische Niederschlag innerhalb eines vernünftigen Zeitraumes von einigen Minuten bildet. Für die beiden vorliegenden Reagenzien war das gerade noch bei einer Li-Menge von 0.1 mg in 1 ml Lösung der Fall. Als praktische Grenzkonzentration ergibt sich also $GK \approx 10^{-4}$ [g Li/ml] und $pD \approx 4$. Bei niedrigeren Li-Konzentrationen dauert es Stunden bis Tage bis $[DABCO \cdot 2Me]Li[M(CN)_6] \cdot H_2O$ auskristallisiert, dann nicht als feinteiliger Niederschlag, sondern in Form gut ausgebildeter Einkristalle.

Ein wichtiges Kriterium für die Brauchbarkeit einer Nachweisreaktion ist auch die Abhängigkeit ihrer Empfindlichkeit vom pH-Wert der Lösung. Die beschriebenen Fällungsreaktionen scheinen im Alkalischen quantitativ zu verlaufen als im Neutralen. Im Falle des gelb gefärbten $[DABCO \cdot 2Me]_3[Fe(CN)_6]_2$ -Reagenzes ist die Entfärbung der überstehenden Lösung im Alkalischen vollständiger als im Neutralen. Im Säuren dauert die Niederschlagsbildung dagegen länger und sie ist weniger quantitativ als im Neutralen. Für die geringere Empfindlichkeit der Nachweisreaktion im Säuren ist vermutlich die Bindung der Protonen an die Stickstoffatome der CN-Gruppen des $[M(CN)_6]^{3-}$ -Anions verantwortlich.

Störungen durch andere Alkaliionen wurden bei keinem pH-Wert beobachtet, weil die entsprechenden 1 : 1 : 1-Salze deutlich besser löslich sind als das Li-haltige. Auch die Erdalkaliionen ergaben keine Fällungsreaktion mit den $[DABCO \cdot 2Me]_3[M(CN)_6]_2$ -Reagenzien. Dagegen stören alle diejenigen Kationen, die mit $[M(CN)_6]^{3-}$ auch ohne die Gegenwart von $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ schwerlösliche Niederschläge bilden. Das sind insbesondere Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} und Fe^{2+} , sowie im Falle des $[DABCO \cdot 2Me]_3[Fe(CN)_6]_2$ -Reagenzes auch Fe^{3+} . Eine teilweise Dissoziation des Komplexanions $[Fe(CN)_6]^{3-}$ unter zwischenzeitlicher Freisetzung von Fe^{3+} ist wohl auch die Ursache dafür, daß sich diese Reagenzlösung bei längerem Stehen allmählich dunkel färbt. Dagegen ist $[DABCO \cdot 2Me]_3[Co(CN)_6]_2$ auch als fertige Reagenzlösung unbegrenzt haltbar.

Im Vergleich mit anderen nachchemischen qualitativen Li-Nachweisen läßt sich zur Brauchbarkeit des Nachweises mit $[DABCO \cdot 2Me]_3[M(CN)_6]_2$ folgendes sagen: Die Empfindlichkeit ist mit einem pD-Wert von 4 geringer als die des Nachweises mit

Eisenperiodatreagenz, dem Kaliumsalz des vermutlichen Anions $[\text{FeIO}_6]^{2-}$, bei dem der pD-Wert 5.0 beträgt (26b). Auch dieser Nachweis ist wie alle anderen naßchemischen Li-Nachweise im Alkalischen oder Neutralen empfindlicher als im Sauren. Die Li-Spezifität des Nachweises mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ ist vergleichbar mit der der übrigen Nachweise. Das gleiche gilt für die Stabilität der Reagenzlösung. Wegen der leichten Nachweisbarkeit von Li durch seine karminrote Flammenfärbung kommt jedoch ganz allgemein den naßchemischen Verfahren eine vergleichsweise geringere Bedeutung zu.

3.5. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Dieses rotgefärbte Salz kristallisiert aus einer sehr konzentrierten wäßrigen Lösung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$, $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ und einem großen KCN-Überschuß aus. In CN^- -freier wäßriger Lösung zersetzt es sich zu gelbem $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und KCN. Diese Zersetzung findet ebenfalls an trockener warmer Luft statt, weshalb es auch nicht gelang, Einkristallaufnahmen anzufertigen.

Wie einleitend bereits erwähnt (siehe S. 1), sind bisher von dem Trianion $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ stabile Salze nur mit Trikationen wie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ oder $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ bekannt, während $\text{K}_3[\text{Ni}(\text{CN})_5]$ bei Raumtemperatur nicht stabil ist.

Von Röntgenstrukturanalysen und IR-spektroskopischen Untersuchungen der bisher bekannten $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Salze weiß man, daß der Energieunterschied zwischen quadratisch pyramidalen und trigonal bipyramidalen Koordination des $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anions recht gering ist. So haben in $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (27, 28) und in $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (28) alle Anionen quadratisch pyramidale Struktur, während in $[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ sowohl quadratisch pyramidale, als auch (etwas verzerrt) trigonal bipyramidale $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anionen vorliegen (29). Bei letzterer Verbindung nehmen sowohl bei Anlegen von Druck (30), als auch beim Dehydratisieren (27) alle $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ -Anionen die quadratisch pyramidale Geometrie an.

Im IR-Spektrum von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ liegen die CN-Valenzschwingungsbanden bei 2122 (sh), 2110 (vs), 2100 (vs)

und 2075 (s) cm^{-1} . Ihre Lage stimmt recht gut mit den Werten von 2126 (m), 2113 (m), 2100 (vs) und 2075 (s) cm^{-1} für $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2)_3][\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ überein (27), so daß man annehmen kann, daß $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ auch in $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ quadratisch pyramidal gebaut ist.

3.6. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit Tetraanionen

3.6.1. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ ergibt mit Kaliumhexacyanoferrat(II) in wäßriger Lösung ein Salz der Formel $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit hohem Kristallwassergehalt $x = 9$ bis 10. Das Wasser ist in dieser Verbindung noch schwächer gebunden als in den ebenfalls alkalifreien Salzen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co). Bereits bei Raumtemperatur verwittert es an Luft, weshalb keine röntgenographische Untersuchung mit Hilfe von Einkristallaufnahmen durchgeführt wurde. Eine Indizierung der Röntgenpulveraufnahme der feuchten Substanz gelang nicht. Nach Trocknung über P_2O_5 enthält das Salz kein Kristallwasser mehr. Das kristallwasserfreie Salz kristallisiert, wie bereits aus seiner Debye-Scherrer-Aufnahme ersichtlich, im kubischen Kristallsystem. Wird das Salz erneut angefeuchtet, so erhält man wiederum das ursprüngliche Röntgendiagramm, das heißt, daß Rehydratisierung zur ursprünglichen Hydratstufe stattgefunden hat.

Es wurde untersucht, ob $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auch mit anderen Lösungsmitteln außer Wasser Solvate bildet. Zu diesem Zweck wurde das P_2O_5 -getrocknete Salz mit den entsprechenden Lösungsmitteln versetzt, die konzentrierte Suspension in ein Mark-Röhrchen gesaugt, und davon eine Debye-Scherrer-Aufnahme angefertigt. Die folgenden Lösungsmittel wurden verwendet: Methanol, Ethanol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Toluol, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid. In allen Fällen wurde das Röntgendiagramm des kubischen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ erhalten, das heißt, daß außer Wasser kein anderes Solvatmolekül aufgenommen wird.

Zwar ergab sich bereits aus der Pulveraufnahme für $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ das kubische Kristallsystem, doch zur Ermittlung der Auslöschungen und der Raumgruppe wurde versucht, von dem kristallwasserfreien Salz auch Einkristalle zu erhalten. Dies gelang durch Verwendung von Methanol als Lösungsmittel. Durch sehr langsames Kristallwachstum wurden trotz der extremen Schwerlöslichkeit von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in Methanol brauchbare Einkristalle erhalten (siehe Abschnitt 5.3.3.2.). Die Intensität der Reflexe auf den Einkristallaufnahmen war zwar wegen der geringen Größe der Kristalle recht schwach, doch sie reichte aus zur Ermittlung der Auslöschungen. Die erhaltenen Kristalldaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:



kubisch

$\text{Pa}\bar{3}$

$a = 1319 \text{ pm}$

$V = 2295 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 4$

$d_{\text{rönt}} = 1.437 \text{ g/cm}^3$

$d_{\text{exp}} = 1.422 \text{ g/cm}^3$

Aufgrund der Einfachheit der kubischen Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ läßt sich leicht ein sinnvoller Strukturvorschlag für $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ machen. Die Fe-Atome besetzen die Punktlage 4a (0, 0, 0). Die CN-Liganden besetzen die Punktlage 24d (x, y, z). Sinnvollerweise liegen sie in Achsenrichtung. Die dreizähligen Achsen der $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kationen müssen auf den Raumdiagonalen liegen. Die Stickstoffatome und die Methyl-Kohlenstoffatome des Kations besetzen also die Punktlage 8c (x, x, x). Mit Hilfe des Rechnerprogramms "LAZY PULVERIX" (siehe S. 112) wurden theoretische Pulverdiagramme für verschiedene Lagen des Kationenschwerpunktes im aus sterischen Gründen sinnvollen Bereich von $x = 0.25$ bis $x = 0.33$ berechnet. Dabei wurden die bekannten Dimensionen des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Anions (Kernabstände: Fe - C: 191 pm, C - N: 117 pm) (48) (siehe S. 54)

und des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations (21) (siehe S. 15 und S. 55) eingesetzt. Allerdings wurde von der unverdrillten Konformation des Kations ausgegangen. Die beste Übereinstimmung der beobachteten Reflexintensitäten mit den berechneten wurde für eine Lage des Kationenschwerpunktes bei $x = 0.30$ erzielt. Dabei war es günstiger, das Kation so zu drehen, daß bei Blickrichtung in einer Raumdiagonalen die CH_2CH_2 -Brücken des Kations bezüglich der nächstliegenden CN-Liganden des sich davor befindenden Anions verdeckt angeordnet sind. Die Methylgruppen müssen so gedreht werden, daß die Methyl-Wasserstoffatome bezüglich der CH_2CH_2 -Brücken des Kations (und damit auch bezüglich der besagten CN-Liganden) die gestaffelte Konformation einnehmen.

Die Atomlagen sind dann folgendermaßen festgelegt:

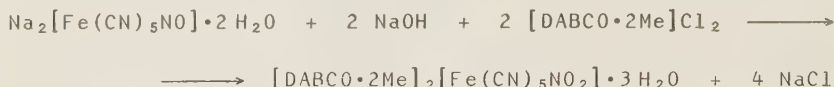
Fe	0,	0,	0			
C1	0.145,	0,	0	}	CN-Ligand	
N1	0.234,	0,	0			
N2	0.244,	0.244,	0.244	}	Brückenkopfatome des Kations	
N3	0.356,	0.356,	0.356			
C2	0.178,	0.178,	0.178	}	Methyl-C-Atome	" "
C3	0.422,	0.422,	0.422			
C4	0.223,	0.223,	0.355	}	Brücken-C-Atome	" "
C5	0.289,	0.289,	0.421			
H2	0.194,	0.194,	0.100	}	Methyl-H-Atome	" "
H3	0.469,	0.469,	0.374			
H4a	0.144,	0.239,	0.371	}	CH_2CH_2 -H-Atome	" "
H4b	0.239,	0.144,	0.371			
H5a	0.242,	0.336,	0.468			
H5b	0.336,	0.242,	0.468			

Die Brücken-Kohlenstoffatome und die Wasserstoffatome besetzen dabei die Punktlage 24d (x, y, z). Die für dieses Strukturmodell berechneten Reflexintensitäten sind in der Tabelle auf Seite 161/2 den beobachteten gegenübergestellt. Zu einer weiteren Verbesserung der Übereinstimmung müßte man auch eine Verdrillung des Kations um seine Achse zulassen. Davon wurde im Rahmen des vorgeschlagenen Näherungsmodells aber abgesehen.

Betrachtet man die Ionen vereinfacht als Kugeln, so ähnelt die Struktur von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ dem Antifluorit-Typ. Im CaF_2 bilden die Kationen ein kubisch-flächenzentriertes Gitter (vierzählige Punktlage 0, 0, 0), die Anionen besetzen alle Tetraederlücken (achtzählige Punktlage 0.25, 0.25, 0.25).

3.6.2. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Bis(dimethyldabconium)-pentacyanonitroferrat(II) wurde entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung in wäßriger Lösung hergestellt und mit Methanol ausgefällt:



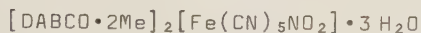
Das Na- und K-Salz des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ -Anions sind bereits bekannt (31) und IR-spektroskopisch untersucht (32). In der folgenden Tabelle sind die Anionen-Banden von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ den literaturbekannten $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ -Banden des $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$ (32) gegenübergestellt.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{NO}	δ_{NO_2}	δ_{FeCN}	ν_{FeC}
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	2030 vs	1328 sh, w 1280 sh 1267 s 1227 sh, w	822 m 622 m	555 m	^a
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$	2060 s	1320 s 1238 s	840 m 625 m	568 m	420 m

^a überlagert durch Bande des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations bei 443 m.

Alle Versuche, etwa durch Umkristallisieren, Einkristalle von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu erhalten, schlugen fehl. Die Debye-Scherrer-Aufnahme gleicht der des kubischen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, weshalb angenommen wird, daß beide Salze in der gleichen Raumgruppe kristallisieren und die Auf-

nahme von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ entsprechend indiziert wurde. Im Gegensatz zum $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ enthält dieses Salz auch nach Trocknung über P_2O_5 noch Kristallwasser. Das wird durch das IR-Spektrum und die Elementaranalysen bewiesen. Ein Kristallwassergehalt von 3 Molekülen H_2O pro Formeleinheit paßt am besten auf die gefundenen Analysenwerte. Die Kristall-
daten sind in der folgenden Tabelle enthalten:



kubisch

$\text{Pa}\bar{3}$

$a = 1343 \text{ pm}$

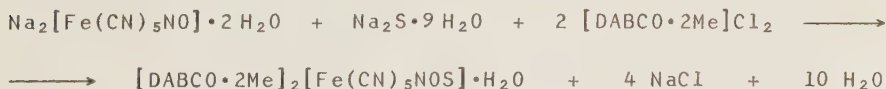
$V = 2422 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$

$Z = 4$

$d_{\text{rönt}} = 1.564 \text{ g/cm}^3$

3.6.3. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Bis(dimethyldabconium)-pentacyanomonothionitritoferat(II) wurde entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung in wasserhaltigem Methanol als Lösungsmittel hergestellt:



Es fällt aus, wenn die methanolischen Lösungen der Ausgangsverbindungen in der richtigen Reihenfolge vereinigt werden. Keinesfalls dürfen zuerst die Lösungen von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ zusammengegeben werden, da sonst in Methanol schwerlösliches $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ausfällt.

Die Reaktion von Nitroprussidnatrium, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, mit Sulfid in wäßriger Lösung wird wegen der damit verbundenen intensiven Violettfärbung zum qualitativen Sulfidnachweis benutzt (26c). Das Reaktionsprodukt ist in wäßrigem Milieu instabil, erkennbar am allmählichen Verblässen der violetten Farbe.

Die Isolierung von blauem, mikrokristallinem $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ gelang Scagliarini (31, 33) durch Umsetzung in kalter methanolischer Lösung. Für das Gelingen der Nitroprussid-Sulfid-Reaktion ist aber die Gegenwart von Wasser zumindest in Spuren notwendig. Versuche von Grenz (34) in absolut wasserfreien Lösungsmitteln (Methylenchlorid, Aceton) führten nicht zu blauen Produkten. Weiterhin versuchte Grenz, neue, möglichst gut kristalline $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Salze dadurch zu isolieren, daß das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Anion mit geeigneten großen Gegenionen vor seiner Zersetzung aus wäßriger Lösung ausgefällt wird. Einatomige Ionen (Cs^+ etc.) führten ebenso wenig zum Erfolg wie das Tetraphenylarsoniumkation. Ein Kristallgitter aus 4 großen $[\text{AsPh}_4]^+$ -Kationen und dem $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Anion ist nach der Regel 2.) von Basolo nicht stabil, es bildet sich kein schwerlösliches Salz. Dagegen erwies sich unter den Komplexkationen als einziges $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{3+}$ zur Ausfällung geeignet. Damit isolierte Grenz schwerlösliches, tiefblaues $\text{Na}[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$, allerdings nicht kristallin, sondern als erstarrtes Öl.

Das aus wasserhaltigem Methanol ausgefallene intensiv blaue $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ löst sich in Wasser mit kräftig violetter Farbe, die sich im Neutralen etwa 1 Minute unverändert hält. Im sauren Milieu verblaßt sie sofort, während sie in basischer Lösung längere Zeit haltbar ist. Das feste Salz hält sich etwa 1 Monat unverändert, ehe es sich merklich grünlich färbt, weil sich offenbar Schwefel abscheidet. Möglicherweise sind Luftsauerstoff und Licht an der Zersetzung beteiligt. Da das Salz mikrokristallin anfiel, wurde nach einer Möglichkeit zur Umkristallisation gesucht. Es war jedoch in allen gängigen Lösungsmitteln außer Wasser unlöslich, so in Methanol, Aceton, Acetonitril, Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Benzol, Nitrobenzol, Chloroform und auch in flüssigem Ammoniak. Weiterhin wurde versucht, Einkristalle durch Umkristallisation aus 10%iger wäßriger NaOH-Lösung in der Kälte zu erhalten, oder dadurch, daß methanolische Lösungen von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nicht direkt vereinigt wurden, sondern unter Verwendung des erfolgreich zur Einkristallzüchtung von $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ benutzten U-Rohrs (siehe S. 121 und 130)

im Laufe von etwa 1 Stunde zueinander diffundieren konnten. Es wurde aber immer nur feinkristallines Produkt erhalten, das zudem Anzeichen beginnender Zersetzung zeigte.

Einkristalle eines $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Salzes wären deshalb sehr erstrebenswert, weil so die Struktur und Bindungsweise des

NOS^- -Liganden (Monothionitrogruppe $\text{Fe} - \overset{\text{O}}{\underset{\text{S}}{\text{N}}}^{\oplus}$ oder

Monothionitritogruppe $\text{Fe} - \overset{\text{N}=\text{S}}{\text{O}}^-$ bzw. $\text{Fe} - \overset{\text{N}=\text{O}}{\text{S}}^-$) in diesem Anion röntgenographisch gesichert werden könnte. Alle bisherigen

Befunde stützen sich nur auf Elementaranalysen und auf wenige IR-Daten. Haberditzl et al. (35) geben für $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ nur die IR-Banden der $\text{Fe} - \text{CN}$ -Gruppierung an. Grenz (34) ordnet dagegen zwei Banden des $\text{Na}[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$ der ν_{NO} - bzw. ν_{NS} -Schwingung zu. Zu Vergleichszwecken zieht er auch den Thionitrokomplex $[\text{CoCl}_2(\text{NSO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$ (36) heran. Die Anionen-Banden von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ sind in der Tabelle auf Seite 44 den entsprechenden Banden der erwähnten Vergleichsverbindungen gegenübergestellt. Die ν_{CN} -Bande ist in den $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Salzen gegenüber den $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Salzen (siehe S. 21) zu tieferen Wellenzahlen verschoben, die ν_{FeC} -Bande dagegen zu höheren Wellenzahlen. Durch die höhere negative Ladung, d. h. eine höhere Elektronendichte am Metall, kommt es zu einer stärkeren π -Rückbindung, so daß die Bindungsverhältnisse der $\text{Fe} - \text{CN}$ -Gruppierungen im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Anion, wie auch im $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]^{4-}$ -Anion (siehe S. 40), mehr durch die Grenzformel $\text{Fe} = \text{C} = \overset{\oplus}{\text{N}}^{\ominus}$ als durch die Grenzformel $\text{Fe} - \text{C} \equiv \text{N}$

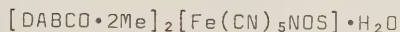
repräsentiert werden. Die Interpretation der vermutlichen IR-Banden der NOS-Gruppierung bereitet dagegen Schwierigkeiten, da ihre Lage für die beiden $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Salze in der Tabelle auf der folgenden Seite nicht übereinstimmt.

Die Debye-Scherrer-Aufnahme von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ gleicht wie schon die von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ der des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, so daß vermutlich alle drei Salze kubisch in der Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ kristallisieren. Das über P_2O_5 getrocknete $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Salz enthält nach IR-Spektrum und Elementaranalyse noch 1 Molekül Kristallwasser pro Formeleinheit. Die Kristalldaten sind in der Tabelle auf Seite 45 enthalten.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{NO}	ν_{NS}	δ_{ONS}	δ_{FeCN}	ν_{FeC}
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	2086 m 2067 m 2033 vs	1915 m, b ^a	1234 s, b ^a	747 m, b 640 w	550 s	b
$\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$	2058				589	430
$\text{Na}[\text{Cr}(\text{en})_3][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]$	2010	1563	1000			
$[\text{CoCl}_2(\text{NSO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_2]$	—	1540	990		—	—

^a Möglicherweise handelt es sich bei der Bande bei 1915 nicht um eine $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Bande, sondern um die ν_{NO} -Bande des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Anions. Wegen der sehr hohen Intensität dieser Bande in reinen $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Salzen (siehe S. 21) würde bereits eine geringe Verunreinigung mit diesem Anion ausreichen. In diesem Fall könnte dann die Bande bei 1234 auch als ν_{NO} -Bande des $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{4-}$ -Anions interpretiert werden.

^b überlagert durch Bande des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations bei 438 m.



kubisch

Pa3

$$a = 1347 \text{ pm}$$

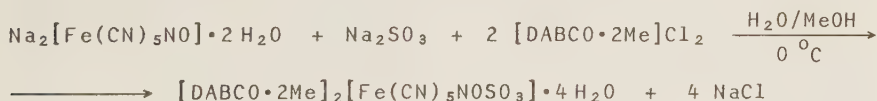
$$V = 2444 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 4$$

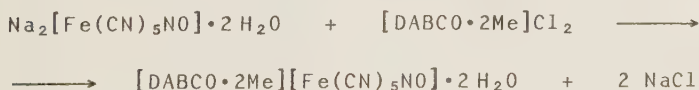
$$d_{\text{rönt}} = 1.496 \text{ g/cm}^3$$

3.6.4. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$

Bis(dimethyldabconium)-pentacyanonitrosylsulfitoferat(II) konnte nicht in reiner Form isoliert werden. Zu den besten Ergebnissen gelangte man noch, indem man bei 0 °C konzentrierte wäßrige Lösungen von $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und Na_2SO_3 vereinigte, rasch Methanol und anschließend eine methanolische Lösung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ zugab und den ausfallenden dunkelroten Niederschlag sofort abtrennte. Das Hauptprodukt entsteht dabei nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Es ist jedoch durch erhebliche Mengen (etwa 40 Gewichts-%) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ verunreinigt, das gemäß



ausfällt. Die Berechnung des Kristallwassergehalts von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ zu 4 Molekülen H_2O pro Formeleinheit gilt nur unter Vorbehalt, da sie aufgrund der Analysenwerte des Produktgemisches durchgeführt wurde. Das dunkelrote Salz entfärbt sich bei Berührung mit Wasser augenblicklich. Vermutlich zersetzt sich das $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]^{4-}$ -Anion in verdünnter wäßriger Lösung zu $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ und SO_3^{2-} . Das feste Salz zersetzt sich

dagegen erst nach längerer Zeit unter dem Einfluß von Licht. Wegen der Unlöslichkeit der Verbindung in allen gängigen Lösungsmitteln bzw. der Zersetzlichkeit in wäßrigem Milieu gelang eine Reinigung und Einkristallzüchtung durch Umkristallisation nicht.

Die Reaktion von Nitroprussid, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, mit Sulfit, SO_3^{2-} , ist auch unter dem Namen Boedeker-Reaktion nach ihrem Entdecker im Jahre 1861 bekannt (37). $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ ist bislang das einzige Salz dieses Anions, das in reiner und einigermaßen kristalliner Form erhalten und charakterisiert wurde (38). Die Struktur des NOSO_3^- -Liganden war lange Zeit umstritten. Eine IR-spektroskopische Studie von $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ (38) favorisierte zunächst eine Bindungsweise $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}-\text{SO}_3$. Die Röntgenstrukturanalyse von $\text{cis}-[\text{RuCl}\{\text{N}(\text{O})\text{SO}_3\}(\text{bipy})_2]$ (39) und der IR-spektroskopische Beweis, daß diese Verbindung und $[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NOSO}_3)]^{4-}$ identische NOSO_3^- -Liganden enthalten, bestätigten jedoch die Struktureinheit $\text{Fe}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{SO}_3^-}{\text{N}}}$. Aus dem IR-Spektrum des verunreinigten $[\text{DABCO}\cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ließen sich nach Berücksichtigung der $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ -Banden des Nebenproduktes $[\text{DABCO}\cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ die $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]^{4-}$ -Banden entnehmen. Sie sind in der folgenden Tabelle den literaturbekannten Anionen-Banden von $\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$ (38, 39) gegenübergestellt.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{NO}	ν_{SO}	δ_{ONS}	δ_{OSO}	$\delta_{\text{FeCN}}, \delta_{\text{SO}_3}$
$[\text{DABCO}\cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	2111 m	1338 s	1253 m	758 vw	612 s	565 w
	2093 s		1231 s, b			534 w
	2083 s		1039 s			
$\text{Cs}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]$	2110 s	1357 s	1252 s	758 w	621 s	570 w
	2102 s		1229 s			547 sh
	2087 s		1041 s			542 m

Ein Teil der Röntgenreflexe der Debye-Scherrer-Aufnahme des verunreinigten $[\text{DABCO}\cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3]\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ läßt sich dem Nebenprodukt $[\text{DABCO}\cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zuordnen. Die übrigen, zum Hauptprodukt gehörigen Reflexe ließen sich weder kubisch noch in einem anderen einfachen Kristallsystem indizieren. Einkristalle standen – wie bereits erwähnt – nicht zur Verfügung.

3.6.5. Diskussion

Einige mehr oder weniger stabile tetraanionische Fe - CN-Derivate des Typs $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{4-}$ konnten als Salze des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Dikations isoliert werden. Im einzelnen waren dies $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9 - 10 \text{ H}_2\text{O}$ bzw. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ in reiner Form. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOSO}_3] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ konnte dagegen nur verunreinigt mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ dargestellt werden. Einkristalle wurden nur von den $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Salzen erhalten. Struktur und Bindungsweise der Liganden NO_2^- , NOS^- und NOSO_3^- in den $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salzen der anderen drei, bisher weniger gut charakterisierten Anionen konnte deshalb nicht durch eine Röntgenstrukturanalyse geklärt werden.

Starke Ähnlichkeiten der Debye-Scherrer-Aufnahmen von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ führten zu dem Schluß, daß diese drei Salze alle kubisch in der Raumgruppe $\text{Pa}\bar{3}$ kristallisieren. Dies überrascht etwas, da erstens in den beiden letzten Salzen jeweils ein von CN^- verschiedener Ligand im Komplexanion vorliegt, und CN^- , NO_2^- und NOS^- sich in ihrer Größe und Geometrie unterscheiden. Zweitens überrascht dies wegen des unterschiedlichen Kristallwassergehalts der drei Salze, der aus den Elementaranalysen abgeleitet wurde. Die Länge der kubischen a-Achse nimmt jedoch mit der Größe des Heteroliganden zu, wie die folgende Tabelle zeigt:

Verbindung	a-Achse
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	1319 pm
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2] \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$	1343 pm
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$	1347 pm

Legt man dasselbe Strukturmodell wie für $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ auch bei den beiden anderen Salzen zugrunde, so muß hier postuliert werden, daß die Liganden CN^- , NO_2^- und NOS^- im Kristall

statistisch angeordnet sind. Die Mengen an Kristallwasser, die so fest gebunden sind, daß sie selbst über P_2O_5 nicht abgegeben werden, sind bei den drei Salzen verschieden. Das läßt darauf schließen, daß diese H_2O -Moleküle über Wasserstoffbrücken an die Liganden NO_2^- und NOS^- koordiniert sind, wobei NO_2^- mehr Wasser zu binden vermag als NOS^- .

$[DABCO \cdot 2Me]_2[Fe(CN)_5NOSO_3] \cdot 4 H_2O$ kristallisiert dagegen in einem anderen Kristallsystem. Die Kristalldaten dieser Verbindung wurden nicht bestimmt. Offenbar ist aber der Ligand $NOSO_3^-$ im Vergleich mit CN^- zu groß und sperrig, so daß die kubische Zelle nicht mehr möglich ist.

3.7. Versuchte Isolierung von $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ -Salzen nicht komplexer Oligoanionen

Wäßrige Boratlösungen enthalten bei niedrigen pH-Werten ($pH < 4$) ausschließlich Orthoborsäure $B(OH)_3$, bei hohen pH-Werten ($pH > 12$) ausschließlich das Ion $[B(OH)_4]^-$. Bei mittleren pH-Werten ($pH = 4 - 12$) existieren daneben in unterschiedlicher, vom pH-Wert abhängiger Menge weitere Anionen, wie etwa $[B_5O_6(OH)_4]^-$ oder $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$ (40a). Es sollte untersucht werden, ob das eine oder andere dieser Anionen mit $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ ein besonders schwerlösliches Salz bildet, das dann zur Reinabscheidung dieses Anions aus wäßriger Lösung dienen könnte. Dazu wurden wäßrige Borsäurelösungen mittels NaOH auf pH-Werte von $pH = 5.5, 7.5$ und 9.5 eingestellt und mit ebensolchen Lösungen von $[DABCO \cdot 2Me]I_2$ versetzt. Nur bei $pH = 9.5$ bildeten sich farblose Kristalle, die jedoch als $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ -freies Borax, $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \cdot 8 H_2O$, identifiziert werden konnten. Auch beim Abkühlen einer bei Raumtemperatur gesättigten wäßrigen Lösung aus Borax und $[DABCO \cdot 2Me]I_2$ im Kühlschrank kristallisierte wieder nur Borax aus und nicht wie erhofft $[DABCO \cdot 2Me][B_4O_5(OH)_4]$. Damit gleicht das $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ -Dikation in seinem Verhalten dem $[Urotropin \cdot 2Me]^{2+}$ -Dikation, das nach Malliotacis (6) ebenfalls keine schwerlöslichen Salze mit Borat-Anionen bildet.

Wie die Borsäure neigt auch die Phosphorsäure zu Kondensationsreaktionen. Natriumtetrametaphosphat, $Na_4P_4O_{12} \cdot 4 H_2O$, als

Beispiel eines cyclischen Metaphosphats und "Calgon" als Beispiel eines Polyphosphats wurden in wäßriger Lösung mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] \text{I}_2$ umgesetzt. In keinem Fall kam es dabei zur Bildung eines Niederschlags.

Es gelang also im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht, schwerlösliche $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Borat- oder Phosphat-Anionen zu isolieren.

3.8. Eignung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ zur Isolierung und Stabilisierung komplexer Anionen

3.8.1. Bedeutung der Anionengröße

Nach der Regel 1.) von Basolo sollen Kation und Anion etwa gleiche Größe haben. Die Größe des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations läßt sich aus den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (21) (siehe S. 15) berechnen. Noch einfacher lassen sich seine Abmessungen aus maßstabsgetreuen Molekülmodellen entnehmen, die mit Hilfe des Bausatzes "Framework Molecular Models" von Prentice-Hall angefertigt wurden.

Unter Berücksichtigung der van der Waals-Radien der Wasserstoffatome beträgt der Durchmesser des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations in der längsten Achse etwa 750 pm, in den kurzen Achsen etwa 610 pm.

Der Einfachheit halber werden zur Diskussion des Einflusses der Anionengröße auf die Schwerlöslichkeit von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salzen vor allem solche Salze herangezogen, bei denen die übrigen Regeln von Basolo exakt eingehalten werden, also Salze von kugelförmigen Komplexdianionen, nämlich $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{SnCl}_6]^{2-}$, $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$, sowie vom scheibenförmigen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$. Ihre Durchmesser wurden berechnet, indem zum Abstand der Atomkerne von Zentralatom und äußerstem Ligandenatom (bekannt aus Kristallstrukturanalysen anderer Salze des Anions) der van der Waals-Radius des äußersten Atoms addiert wurde, und die Summe mit dem Faktor 2 multipliziert wurde.

Anion	Kernabstand	van der Waals- Radius (40b)	Durchmesser
$[\text{SiF}_6]^{2-}$	Si - F: 170 pm (41)	F: 135 pm	610 pm
$[\text{SnCl}_6]^{2-}$	Sn - Cl: 242 pm (42)	Cl: 180 pm	844 pm
$[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$	Si-N-C-S: 458 pm (*)	S: 185 pm	1286 pm
$[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$	Fe - C - N: 308 pm (43)	N: 150 pm	916 pm
$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$	Ni - C - N: 301 pm (44)	N: 150 pm	902 pm

* Der Si - N - C - S-Kernabstand stammt aus dem Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ (siehe Abschnitt 4.2.3.).

Es wurden die in der Literatur (40b) tabellierten van der Waals-Radien verwendet.

Es wurde kein $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz des $[\text{SiF}_6]^{2-}$ -Anions erhalten, obwohl die Größen von Kation und Anion recht ähnlich sind. Die Isolierung von kristallinem $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SiF}_6]$ scheiterte wohl daran, daß die Ausgangsverbindung $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ selbst nicht in ausreichendem Maße löslich ist und deshalb nicht in genügend konzentrierter Lösung gearbeitet werden konnte.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SnCl}_6]$ kristallisierte aus konzentrierter wäßriger Lösung gut, rasch und ohne Kristallwasser aus. Kationen- und Anionengröße stimmen hinreichend gut überein, alle Regeln für die Bildung gut kristalliner Salze sind erfüllt.

Die Anionen $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ sind etwas größer als das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation. Dementsprechend sind die resultierenden Salze besser in Wasser löslich als das vorhergehende Salz und kristallisieren mit einem bzw. zwei Molekülen Kristallwasser pro Formeleinheit aus.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ mußte wegen der Hydrolyseempfindlichkeit des Anions in trockenem Acetonitril synthetisiert werden. Aus diesem Grunde konnte auch seine Löslichkeit in Wasser nicht bestimmt werden. In Acetonitril ist dieses Salz jedoch besser löslich als $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Seine Kristallisationsneigung ist geringer als die von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ oder

$[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ kristallisiert im triklinen System und neigt zur Verzwillingung; gute Einkristalle sind schwierig zu erhalten.

Das hat vermutlich zwei Ursachen:

1.) Anion und Kation unterscheiden sich merklich in ihrer Ionengröße, die Regel 1.) von Basolo ist also nicht erfüllt.

2.) Wie bereits früher ausgeführt (siehe S. 16), ist eine Verdrillung der einen Molekülhälfte des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -

Dikations gegen die andere um die dreizählige Symmetrieachse möglich. In DABCO und DABCO-Derivaten, von denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde, findet man Verdrillungswinkel zwischen 0 und 14° (21). Bei

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Fe}(\text{CN})_4\{\text{C}_6\text{H}_4(\text{NH})_2\}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ beträgt der Verdrillungswinkel 5° (21) (siehe S. 15). Verdrillung im Uhrzeigersinn bzw. im Gegenuhrzeigersinn führt zu zwei Konformationen des Kations, die sich wie Bild und Spiegelbild verhalten. Sofern auch bei $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ der Verdrillungswinkel von 0° verschieden und die Anordnung der Kationen im Kristallgitter geordnet ist, sind zwei enantiomorphe Strukturen möglich. Die beobachtete starke Neigung zur Zwillingsbildung bei diesem Salz könnte durch eine Verzwillingung der beiden Enantiomorphen hervorgerufen werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Eignung des Dimethyldabconium-Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexdianionen verschiedener Größe lassen sich somit folgendermaßen zusammenfassen:

Aufgrund seiner Form, näherungsweise ein Rotationsellipsoid mit zwei nicht allzu verschiedenen Achsen, ist $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ gut geeignet zur Isolierung bzw. Stabilisierung von Komplexdianionen. Die Anionengröße sollte aber nicht zu sehr von der Größe des Kations abweichen. Wegen seiner relativ starren Struktur, die nur eine geringfügige und eher unerwünschte Verdrillung zuläßt, ist $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ nämlich nicht in dem Maße zur Anpassung an ein möglichst günstiges Kristallgitter befähigt wie z. B. $[\text{Net}_4]^+$.

3.8.2. Bedeutung der Anionenladung

Nach der Regel 2.) von Basolo sollen Kation und Anion entgegengesetzt gleiche Ladung haben. Wie im vorhergehenden Abschnitt gezeigt, bildet $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ mit Dianionen gut kristalline Salze, in denen die beiden Ionen im Verhältnis 1:1 zusammentreten. Zur Untersuchung, inwieweit auch Ionen nicht entgegengesetzt gleicher Ladung gut kristalline Salze bilden, wurde $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ auch mit Monoanionen, Trianionen und Tetraanionen umgesetzt.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ tritt mit Monoanionen im Verhältnis 1:2 zu Salzen zusammen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden keine neuen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von Komplexmonoanionen synthetisiert. Erstmals hergestellte $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit nicht komplexen Monoanionen sind das sehr gut wasserlösliche $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$ und das in Wasser unlösliche $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{I}_3)_2$. Für das unterschiedliche Löslichkeitsverhalten dieser beiden Salze in Wasser ist vermutlich die verschiedene Größe der beiden Anionen verantwortlich. Da die Form der (linearen) Anionen SCN^- und I_3^- stark von der Kugelform abweicht, ist ihr Größenvergleich mit dem $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation nicht ganz so einfach wie bei kugelförmigen Komplexanionen. Das SCN^- -Ion ist aber selbst in seiner größten Ausdehnung noch kleiner als das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation, so daß $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$ ebenso wie $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ oder $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ leicht wasserlöslich ist, während das deutlich größere I_3^- -Ion mit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ ein wasserunlösliches Salz bildet.

Anion	Kernabstand	Ionenradius (40c)/ van der Waals- Radius (40b)	Ionendurchmesser/ größte Ausdehnung
Cl^-	—	181 pm	362 pm
I^-	—	220 pm	440 pm
SCN^-	S - C - N: 278 pm in NH_4SCN (45)	S: 185 pm N: 150 pm	613 pm
I_3^-	I - I - I: 587 pm in $[\text{NEt}_4]\text{I}_3$ (46)	I: 215 pm	1017 pm

Zusammenfassend kann man vermuten, daß Monoanionen zur Bildung schwerlöslicher $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze zwar nicht so klein wie Cl^- , I^- oder SCN^- sein dürfen, aber doch kleiner als das Kation, da ja zwei Anionen pro Kation benötigt werden.

Die gute Löslichkeit von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{I}_3)_2$ in polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol, Ethanol, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Acetonitril oder Aceton beruht vermutlich auf einer Dissoziation von I_3^- zu $\text{I}_2 + \text{I}^-$ und der Bildung eines gelb- bis rotbraunen Charge-Transfer-Komplexes zwischen I_2 und dem Lösungsmittel.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze wurden von folgenden Komplextrianionen erhalten: $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$. Die Durchmesser dieser Anionen wurden auf die übliche Weise (siehe S. 49) aus Strukturdaten bekannter Salze berechnet.

Anion	Kernabstand	van der Waals-Radius (40b)	Durchmesser
$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$	Co - C - N: 305 pm (47)	N: 150 pm	910 pm
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	Fe - C - N: 309 pm (47)	N: 150 pm	918 pm
$[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$	Ni - C - N: 307 pm (29)	N: 150 pm	914 pm

Alle diese Anionen sind nur mäßig größer als das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation. Wie im Abschnitt 3.4.6.3. ausführlich diskutiert, kann $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ mit den Anionen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ Salze im Verhältnis 3:2 und mit hohem Kristallwassergehalt bilden. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das bei der Synthese anwesende Alkalikation mit eingebaut wird und die drei Ionen sich dann im Verhältnis 1:1:1 zu einem Salz zusammenfinden. Das ist der Fall bei den kleineren Alkalikationen Li^+ , Na^+ , K^+ und bei NH_4^+ . Rb^+ und Cs^+ sind zu groß und werden nicht eingebaut. $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ wurde nur als K^+ -haltiges Salz $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ isoliert.

Kation	Ionenradius (40c)	Ionendurchmesser
Li ⁺	68 pm	136 pm
Na ⁺	97 pm	194 pm
K ⁺	133 pm	266 pm
NH ₄ ⁺	143 pm	286 pm
Rb ⁺	147 pm	294 pm
Cs ⁺	167 pm	334 pm

Alle Tetraanionen, von denen im Rahmen der vorliegenden Arbeit $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze hergestellt wurden, sind vom Typ $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{4-}$, wobei L = CN, NO₂, NOS oder NOSO₃. Die Ionen treten im Verhältnis 2 : 1 zu Salzen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ mit unterschiedlichem Wassergehalt x zusammen. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ist mäßig größer als das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation.

Anion	Kernabstand	van der Waals-Radius (40b)	Durchmesser
$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	Fe - C - N: 308 pm (48)	N: 150 pm	916 pm

In den übrigen Anionen ist noch jeweils eine CN⁻-Gruppe durch einen etwas größeren Liganden ersetzt. Da aber zwei Kationen pro Anion benötigt werden, dürfte es eher günstig für die Bildung eines schwerlöslichen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salzes sein, wenn das Tetraanion etwas größer als das Kation ist.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Eignung des Dimethyldabconium-Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexanionen verschiedener Ladung lassen sich somit etwa folgendermaßen zusammenfassen:

[DABCO·2Me]²⁺ bildet entgegen der Regel 2.) von Basolo nicht nur mit Dianionen gut kristalline Salze. Auch Mono-, Tri- und Tetraanionen lassen sich als [DABCO·2Me]²⁺-Salze isolieren. Da Kation und Anion dabei im Verhältnis 1 : 2, 3 : 2 bzw. 2 : 1 vorliegen, sind günstige Komplexmonoanionen zum Ausgleich etwas kleiner, Tri- und Tetraanionen etwas größer als [DABCO·2Me]²⁺. Im Falle der Trianionen besteht aber auch die Möglichkeit, daß anwesende einwertige Kationen unter Bildung eines 1 : 1 : 1-Salzes eingebaut werden.

3.8.3. Bedeutung der Anionenform

Nach der Regel 3.) von Basolo sollen Kation und Anion eine ähnliche Form haben. [DABCO·2Me]²⁺ hat in grober Näherung Kugelform und bildet demzufolge mit Komplexanionen, die ebenfalls näherungsweise kugelförmig sind, schwerlösliche, gut kristalline Salze. Nicht komplexe Oligo- und Polyanionen sind dagegen meist nicht näherungsweise kugelförmig, sondern eher langgestreckt mit mehreren anionischen Zentren. Alle (im Abschnitt 3.7. beschriebenen) diesbezüglichen Versuche führten nicht zu schwerlöslichen [DABCO·2Me]²⁺-Salzen von Borat- oder Phosphat-Oligo- oder -Polyanionen. Man kann vermuten, daß [DABCO·2Me]²⁺-Salze von (linearen) Oligo- oder Polyanionen allenfalls dann schwerlöslich wären, wenn der Abstand der Ladungszentren auf dem Anion etwa gleich groß ist, wie der Abstand der beiden quartären Stickstoffatome im [DABCO·2Me]²⁺-Dikation, also etwa 255 pm (21). Nicht komplexe Oligoanionen, die solchermaßen komplementäre Struktur zu [DABCO·2Me]²⁺ besitzen, müßten noch untersucht werden.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Eignung des Dimethyldabconium-Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von Anionen verschiedener Form lassen sich somit etwa folgendermaßen zusammenfassen:

Das ungefähr kugelförmige $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation bildet gut kristalline Salze mit ebenfalls annähernd kugelförmigen Komplexanionen, soweit diese in Bezug auf Größe und Ladung geeignet sind. Nicht kugelförmige Oligo- oder Polyanionen ergeben normalerweise keine schwerlöslichen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze.

3.8.4. Bedeutung der Anionensymmetrie

Es sollte untersucht werden, ob auch die Symmetrie des Anions einen Einfluß darauf hat, ob ein bestimmtes $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz schwerlöslich und gut kristallin ist. Wenn eine Regel, "Kation und Anion sollen die gleiche Symmetrie besitzen", gilt, müßten insbesondere $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze von trigonal bipyramidalen Anionen stabil sein, da diese wie $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ D_{3h} -Symmetrie besitzen. Einige Dimethyldabconiumsalze von Komplexanionen mit der Koordinationszahl 5 sind literaturbekannt, aber nur im Falle des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{FeCl}_5]$ ist das Anion tatsächlich trigonal bipyramidal gebaut, in $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TeF}_5]_2$ dagegen quadratisch pyramidal und in $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TlCl}_5]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{TlBr}_5]$ hoch unsymmetrisch (siehe S. 15/16).

Ein weiteres pentakoordiniertes Komplexanion, das in verschiedenen Salzen sowohl mit quadratisch pyramidalen als auch mit trigonal bipyramidalen Koordination vorkommt, ist $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz dieses Anions isoliert. Nach IR-spektroskopischen Untersuchungen ist $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$ in $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{K}[\text{Ni}(\text{CN})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ quadratisch pyramidal und nicht trigonal bipyramidal gebaut (siehe S. 37).

Spezielle Syntheseveruche von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SiF}_5]_2$ wurden nicht unternommen. Bei der Umsetzung von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ mit $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ fiel kein schwerlösliches $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{SiF}_6]$ aus. Es hätte somit immerhin die Möglichkeit bestanden, daß das im Vergleich zu $[\text{SiF}_6]^{2-}$ instabilere $[\text{SiF}_5]^-$ als schwerlösliches Dimethyldabconiumsalz stabilisiert würde. Das war aber nicht der Fall.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit hinsichtlich der Eignung des Dimethyldabconium-Dikations zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexanionen verschiedener Symmetrie lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ bildet gut kristalline Salze mit Komplexanionen der Koordinationszahlen 4, 5 und 6. Gleiche Symmetrie von Kation und Anion hat offenbar keinen stabilisierenden Einfluß auf ein Salz. Pentakoordinierte Komplexanionen sind in $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salzen überwiegend nicht trigonal bipyramidal gebaut, d. h. sie nehmen nicht die Geometrie mit der gleichen D_{3h} -Symmetrie wie das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation an.

4. Hexakoordinierte dianionische Siliciumkomplexe des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$

4.1. Einleitung und Literaturübersicht

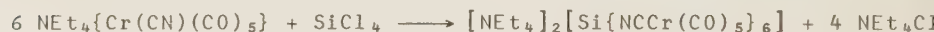
Lange Zeit waren die Fluorosilicate $[\text{SiF}_6]^{2-}$, die Salze der Hexafluorokieselsäure $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$, (49) der einzige bekannte Vertreter aus der Reihe der hexakoordinierten Silicat-Anionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ (X^- = negativ geladener einzähniger Ligand).

Der zweite gut charakterisierte Vertreter dieses Typs ist der Hexaacetato-Komplex $\text{K}_2[\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_6]$, dessen Synthese 1976 beschrieben wurde (50):



Die Umsetzung ist in Essigsäureanhydrid bei 50 - 60 °C in 30 Minuten abgeschlossen. Beim Abkühlen fällt das Produkt aus.

1984 wurde die Darstellung von $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}_6]$ berichtet (51):



Die Umsetzung wurde in Methylenchlorid durchgeführt. Nach ein-tägigem Rühren bei Raumtemperatur konnte das ausgefallene Produkt isoliert werden.

Außer den drei gesicherten Anionen $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ gibt es nach einem Bericht aus dem Jahr 1963 eine Verbindung der angenäherten Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Si}(\text{OEt})_6]$ (52). Das Produkt war jedoch sehr unbeständig und verharzte leicht, weshalb die angegebene Formel mit Vorbehalt betrachtet werden sollte.

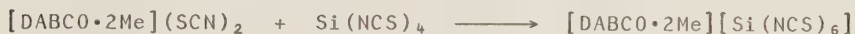
Schließlich wird in dem natürlich vorkommenden Mineral Thaumazit das Vorliegen von $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ -Oktaedern diskutiert (53, 54), so daß seine Formel mit $[\text{Ca}_3\{\text{Si}(\text{OH})_6\} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}](\text{SO}_4)(\text{CO}_3)$ angegeben werden kann.

Die Problemstellung dieses Kapitels war es, neue hexakoordinierte dianionische Siliciumkomplexe des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ zu isolieren, wobei der Ligand X^- ein Halogenid- oder Pseudohalogenid-Anion ist. Zur Stabilisierung der Dianionen war zunächst das Dimethyldabconium-Dikation, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$, vorgesehen.

4.2. Das $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion

4.2.1. $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$

1,4-Dimethyl-1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octan-hexaisothiocyanatosilicat wurde entsprechend der folgenden Reaktionsgleichung in absolutem Acetonitril als Lösungsmittel hergestellt:



Die Umsetzung stöchiometrischer Mengen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$ und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ geschieht in siedendem Acetonitril. Aus der heißgesättigten Lösung des Produkts kristallisiert $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ nur sehr langsam in der Kälte aus. Die Kristallisationsneigung des Produkts ist offenbar recht gering. Das in reinem Zustand farblose Salz färbt sich an Luft langsam rosa. Es ist löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Aceton, unlöslich in apolaren, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. In Lösung wird die Verbindung bereits von geringen Wasserspuren im Lösungsmittel rasch hydrolysiert. Obwohl das Salz sehr zur Bildung von Zwillingskristallen neigt, konnten seine Kristalldaten aus Drehkristall- und Weißbergaufnahmen ermittelt werden:



triklin

$$a = 933 \text{ pm}$$

$$b = 1511 \text{ pm}$$

$$c = 899 \text{ pm}$$

$$\alpha = 105.8^\circ$$

$$\beta = 96.3^\circ$$

$$\gamma = 103.5^\circ$$

$$V = 1165 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

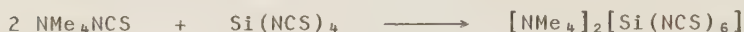
$$Z = 2$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.479 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{exp}} = 1.473 \text{ g/cm}^3$$

4.2.2. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

Tetramethylammonium-hexaisothiocyanatosilicat wurde durch Umsetzung von NMe_4NCS mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ im molaren Verhältnis von 2 : 1 in absolutem Acetonitril als Lösungsmittel synthetisiert:



Beim langsamen Abkühlen der konzentrierten heißen Lösung kristallisiert das Produkt aus. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist nach Reinigung durch Umkristallisieren farblos. Es färbt sich aber insbesondere an Luft allmählich gelb. In Bezug auf seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Hydrolyseempfindlichkeit in Lösung gleicht dieses Salz der Verbindung $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$ (siehe Abschnitt 4.2.1.). Die Kristalldaten von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ wurden durch Drehkristall- und Weißenbergaufnahmen ermittelt:

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	
rhomboedrisch	hexagonal
$R\bar{3}$	
$a = 879 \text{ pm}$	$a = 1167 \text{ pm}$
$\alpha = 83.2^\circ$	$c = 1694 \text{ pm}$
$V = 665 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 1998 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
$Z = 1$	$Z = 3$
$d_{\text{rönt}} = 1.309 \text{ g/cm}^3$	
$d_{\text{exp}} = 1.306 \text{ g/cm}^3$	

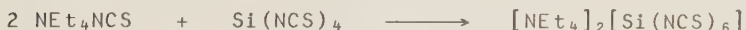
In der Tabelle sind die Daten sowohl für die rhomboedrische Zelle als auch für die entsprechende dreimal so große hexagonale Zelle angegeben.

Bei der Suche nach bekannten Verbindungen, die mit $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ isotyp sind, fiel auf, daß $[\text{NMe}_4]_2[\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ kubisch mit $a = 1511.5 \text{ pm}$ indiziert werden konnte (55), also

zum analogen Si-Komplex nicht in Isotypiebeziehung steht, während Überraschend das Tc(V)-Komplexsalz $[\text{NMe}_4][\text{Tc}(\text{NCS})_6]$ rhomboedrisch mit $a = 884 \text{ pm}$ und $\alpha = 82.9^\circ$ kristallisiert (56), also mit Gitterkonstanten, die denen des Si(IV)-Komplexes sehr ähneln.

4.2.3. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

Tetraethylammonium-hexaisothiocyanatosilicat wurde durch Reaktion von NEt_4NCS mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ im molaren Verhältnis von 2 : 1 in absolutem Acetonitril als Lösungsmittel erhalten:

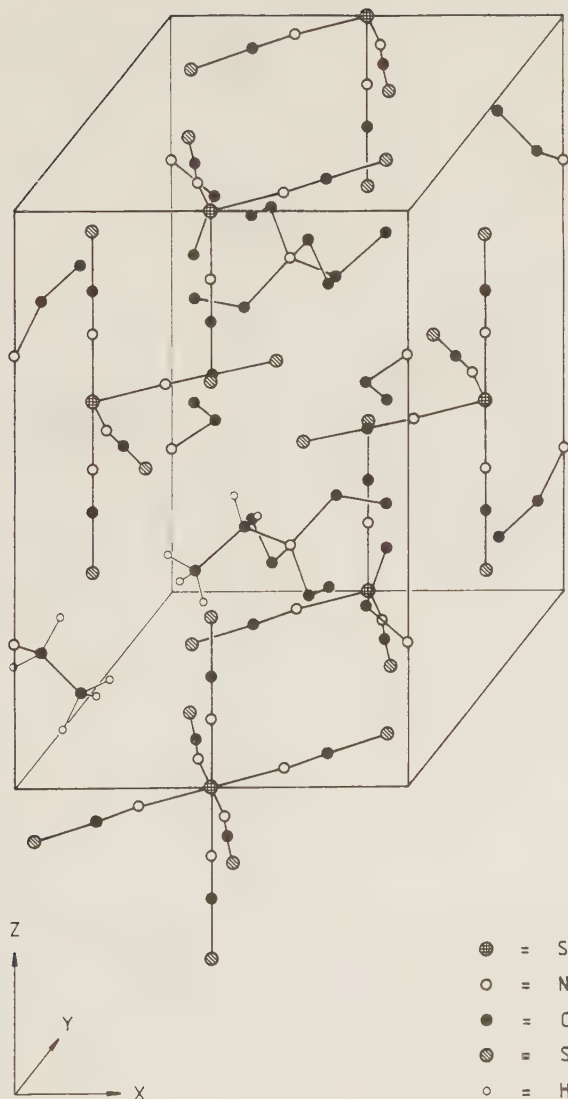


Beim langsamen Abkühlen der konzentrierten heißen Lösung kristallisiert das Produkt in hoher Ausbeute aus. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist in reinem Zustand farblos. Bei Aufbewahrung unter trockener N_2 -Atmosphäre bei 8°C und Lichtausschluß bleibt es monatelang unverändert. An Luft zersetzt es sich nur langsam unter Gelbfärbung. Wie alle $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze wird die Verbindung in Lösung dagegen auch von geringen Wasserspuren im Lösungsmittel rasch hydrolysiert. Sie ist löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln wie Acetonitril oder Aceton, unlöslich in apolaren wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol.

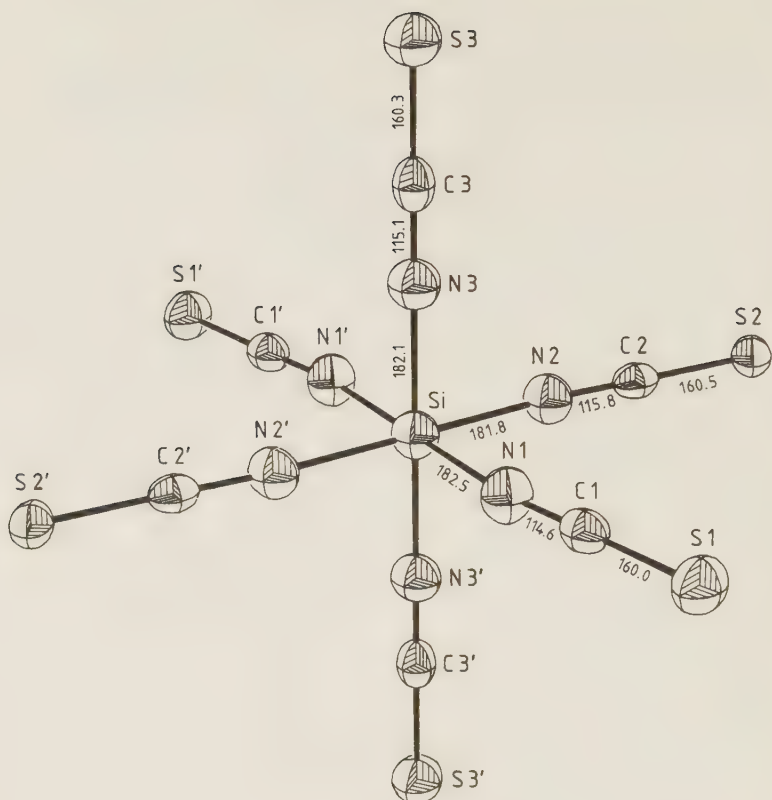
Die Kristallstruktur von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ wurde vollständig bestimmt. Die wichtigsten Daten der Röntgenstrukturanalyse sind in der Tabelle auf Seite 62 zusammengefaßt. Die Abbildung auf Seite 63 zeigt eine Ansicht der Elementarzelle. Die Struktur des Anions einschließlich der Bindungslängen und -winkel ist in der Abbildung auf Seite 64 dargestellt. Tabellen mit Atomkoordinaten, Thermalparametern, allen Bindungslängen und -winkeln, sowie Strukturfaktorlisten befinden sich im Anhang (S. 169 - 179).

Silicium ist mit sechs NCS-Gruppen über den Stickstoff koordiniert. Die N-Koordination steht im Einklang mit dem Konzept von Pearson (59). Die harte Lewis-Säure Si^{4+} bildet die stabilere Bindung mit dem harten Stickstoff-Ende der Lewis-Base NCS^- . Bedingt durch die Raumgruppe ist die Atomfolge

Formel	$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	$P4_2/m$
Gitterkonstanten	$a = 1049 \text{ pm}$ $c = 1546 \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$V = 1701 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 2$
Dichte	$d_{\text{rönt}} = 1.244 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.248 \text{ g/cm}^3$
Kristallform	quadrat. Bipyramide
Kristallgröße (ungefähr)	$0.2 \times 0.2 \times 0.5 \text{ mm}^3$
Diffraktometer	Nicolet R 3
Meßtemperatur	Raumtemperatur
Strahlung, Wellenlänge	MoK_α , 71.069 pm
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 4.45 \text{ cm}^{-1}$ (keine Abs.-Korr.)
$F(000)$	676
2θ -Meßbereich	$4 - 50^\circ$
Anzahl der gemessenen Reflexe	11993
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1569
Anzahl der beobachteten Reflexe	1479 mit $I \geq 2\sigma(I)$
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELXTL-Programmsystem, (57) statistische Methoden alle Atome anisotrop (H isotrop)
Anzahl der verfeinerten Parameter	96
maximale Differenzelektronendichte	$+ 0.48 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$ $- 0.31 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$
R-Wert	0.0718
R_w -Wert	0.0727 ($w = 1/(\sigma^2(F) + 0.0003 F^2)$)



Packung der Ionen in der Elementarzelle von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Ein $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion ist über die Grenzen der Elementarzelle hinaus vollständig dargestellt. Die H-Atome wurden der Übersichtlichkeit halber nur bei 2 Ethylgruppen mit eingezeichnet.



ORTEP-Bild (58) des Anions $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$; Schwingungs-
ellipsoide mit 20 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit
(Raumtemperaturmessung); Bindungslängen in pm (Stan-
dardabweichungen der Längenangaben: 0.4 - 0.8 pm); die
Bindungswinkel (Standardabweichungen 0.2 - 0.5°) be-
tragen:

N1 - Si - N2	89.5°
Si - N1 - C1	169.6°
Si - N2 - C2	173.4°
N1 - C1 - S1	178.8°
N2 - C2 - S2	178.7°

Die übrigen Winkel betragen bedingt durch die Raumgruppe
exakt 180 bzw. 90°.

S3 - C3 - N3 - Si - N3' - C3' - S3' linear und spiegelbildlich. Bei den übrigen vier Isothiocyanato-Liganden in der Spiegelebene beobachtet man am C-Atom nur eine geringfügige Abweichung von der Linearität, am N-Atom eine Abweichung um etwa 10° . N - C - S-Winkel von annähernd 180° und M - N - C-Winkel zwischen 160 und 180° sind die Regel bei Isothiocyanato-Komplexen (60, 61). In der Kristallstruktur von $\text{Si}(\text{NCS})_4$ wurde ein Si - N - C-Winkel von 172.5° gefunden (62).

Die Bindungslängen innerhalb der Komplexliganden liegen mit 115.2 pm für den mittleren N - C-Abstand und 160.3 pm für den mittleren C - S-Abstand im selben Bereich wie bei anderen Isothiocyanato-Komplexen (61).

Die mittlere Si - N-Bindungslänge von 182.1 pm ist deutlich länger als in tetrakoordinierten Siliciumverbindungen mit NCS- (oder NCO-)Substituenten. Gefundene Si - N-Abstände von 168.8 pm für $\text{Si}(\text{NCO})_4$ (63), 170.4 pm bzw. 171.4 pm für H_3SiNCS (64, 65), 173.5 pm für Ph_3SiNCS (66) und 178 pm für Me_3SiNCS (67) spiegeln die hohe Bindungsordnung der Si - N-Bindungen in diesen Verbindungen wider. Der Si - N-Abstand im Anion $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ entspricht etwa dem nach der Regel von Schomaker und Stevenson (68) für die Si - N-Einfachbindung berechneten Wert von 180 pm. Die Si - N-Bindungslängen in den angeführten tetrakoordinierten Verbindungen liegen zwischen diesem Wert und dem berechneten Wert (69) von 162 pm für die Si = N-Doppelbindung. Analoge Verhältnisse kennt man bei SiF_4 und den Fluorosilicaten $[\text{SiF}_6]^{2-}$ (40d).

$[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist das erste Hexaisothiocyanato-Komplexsalz eines Elements in der Oxidationsstufe IV, dessen vollständige Kristallstruktur bestimmt wurde. Einige wenige damit potentiell isotype Verbindungen wurden jedoch schon röntgenographisch durch Pulver- oder Einkristallaufnahmen charakterisiert.

Die Kristalldaten von $[\text{Net}_4]_2[\text{Ti}(\text{NCS})_6]$ wurden durch Einkristallaufnahmen ermittelt (70). Die Werte in der folgenden Tabelle zeigen, daß die Ti-Verbindung in einem dem Si-Komplex sehr ähnlichen Gitter kristallisiert mit einer c-Achse nahezu gleicher Länge und einer a-Achse doppelter Länge.



$$M = 656.85 \text{ g/mol}$$

tetragonal

$P4_2/\text{mbc}$ (oder $P4_2\text{bc}$)

$$a = 2101 \text{ pm}$$

$$c = 1543 \text{ pm}$$

$$V = 6811 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 8$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.28 \text{ g/cm}^3$$

$$d_{\text{exp}} = 1.26 \text{ g/cm}^3$$

Von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zr}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{NEt}_4]_2[\text{Hf}(\text{NCS})_6]$ sind nur Pulverdaten veröffentlicht (d-Werte und relative Intensitäten von je 17 Reflexen) (71). Sie zeigen eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Pulverdiagramm von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Diese drei Verbindungen scheinen isotyp zu sein, jedenfalls soweit das aus den begrenzten und etwas ungenauen Daten des Zr- und Hf-Komplexes geschlossen werden kann. Die Achsen wurden unter Verwendung von jeweils 12 eindeutig indizierbaren Reflexen berechnet. Die ermittelten Kristalldaten sind in der folgenden Tabelle aufgeführt:



$$M = 700.19 \text{ g/mol}$$

tetragonal

$P4_2/\text{m}$

$$a \approx 1055 \text{ pm}$$

$$c \approx 1560 \text{ pm}$$

$$V \approx 1740 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

$$Z = 2$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.34 \text{ g/cm}^3$$



$$M = 787.46 \text{ g/mol}$$

tetragonal

$P4_2/\text{m}$

$$a \approx 1055 \text{ pm}$$

$$c \approx 1570 \text{ pm}$$

$$V \approx 1750 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$$

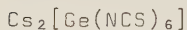
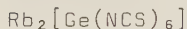
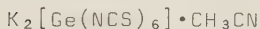
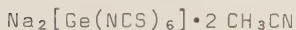
$$Z = 2$$

$$d_{\text{rönt}} = 1.50 \text{ g/cm}^3$$

4.2.4. Syntheseveruche weiterer Salze des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions

Es wurde versucht, das $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion nicht nur als Salz quartärer Ammoniumionen zu isolieren, sondern auch als Salz einatomiger Kationen.

Vom $[\text{Ge}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion sind folgende Salze bekannt (72):



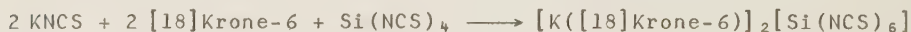
Sie wurden in trockenem Acetonitril hergestellt. Syntheseveruche der Alkalisalze auch von $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ erschienen deshalb aussichtsreich. Beim Zusammenschmelzen von KNCS mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ohne Lösungsmittel im molaren Verhältnis von 2:1 trat keine Reaktion zu $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ein. Die abgekühlte Schmelze wird mit Hilfe von Röntgen-Pulveraufnahmen als Gemisch der Ausgangsverbindungen identifiziert. Die Reaktion stöchiometrischer Mengen von CsNCS und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ in absolutem Acetonitril ergibt offenbar eine Lösung des erwünschten Salzes $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Nur so kann erklärt werden, daß eine klare Lösung bereits in einer Lösungsmittelmenge vorliegt, in der jede der beiden Ausgangsverbindungen allein nicht vollständig löslich wäre. Die Isolierung von kristallinem $\text{Cs}_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ gelang weder durch Einengen noch durch Abkühlen einer konzentrierten Lösung und auch nicht durch Ausfällen mit Methylenchlorid. Dabei trat jeweils wieder Zersetzung in die schwerer löslichen Ausgangsprodukte ein. Bei einem Ansatz in Methylenchlorid als Lösungsmittel trat überhaupt keine Reaktion des (schwerer löslichen) CsNCS mit dem (besser löslichen) $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ein. Selbst das größte der Alkaliionen, Cs^+ , kann also kein stabiles kristallines $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salz bilden.

Die gleichen Schwierigkeiten treten bei Verwendung des größten Erdalkalions, Ba^{2+} , auf. $\text{Ba}(\text{NCS})_2$ und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ reagieren in Acetonitril zwar zu gelöstem $\text{Ba}[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, das sich aber wiederum nicht in fester Form isolieren ließ, da beim Einengen oder Abkühlen der Lösung nur die Ausgangsverbindungen auskristallisieren.

Auch die Umsetzung von $\text{Pb}(\text{NCS})_2$ mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ergab kein kristallines $\text{Pb}[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, weder ohne Lösungsmittel, noch in Aceton oder Chloroform.

Weiterhin wurde versucht, das Mn^{2+} -Kation als Vertreter der Nebengruppenelemente zur Isolierung des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions heranzuziehen. $\text{Mn}(\text{NCS})_2$ und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ ergeben in trockenem Acetonitril zwar eine Lösung, aus der sich $\text{Mn}[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ jedoch nicht kristallin isolieren ließ.

Offenbar sind alle einatomigen Kationen zu klein, um nach dem Prinzip von Basolo (1) mit dem großen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion ein stabiles schwerlösliches Salz zu ergeben. Selbst ihr größtes, Cs^+ , von dem sogar zwei pro Anion benötigt werden, ist mit einem Ionenradius von 167 pm (40c) noch deutlich kleiner als quartäre Ammoniumionen. Durch Komplexieren mit dem Kronenether [18]Krone-6 entsteht aus K^+ ein Kation geeigneter Größe. $\text{Si}(\text{NCS})_4$ wurde mit 2 Äquivalenten KNCS und [18]Krone-6 in absolutem Acetonitril umgesetzt. Folgende Reaktionsgleichung war beabsichtigt:



Beim langsamen Abkühlen der konzentrierten heißen Lösung kristallisierten klare farblose Kristalle aus, die bereits bei kurzzeitigem Trocknen im Vakuum trübe wurden. Der Versuch, von einem klaren Kristall eine Drehkristallaufnahme anzufertigen, mißlang. Auch im Röntgenstrahl trübt sich der Kristall rasch. Dabei findet eine Veränderung statt, bei der die einkristalline Ordnung vollständig verloren geht. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Zersetzung um die Abgabe von zunächst locker gebundenen CH_3CN -Solvatmolekülen. Die nur sehr geringe Stabilität ließ keine analytische Untersuchung der ursprünglichen Solvatstufe zu. Es wurde deshalb versucht, die Verbindung nach längerer Trocknung im Vakuum zu charakterisieren. Ihr Löslichkeitsverhalten in organischen Lösungsmitteln und das Vorliegen charakteristischer $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Banden im IR-Spektrum sprechen dafür, daß das gewünschte Anion entstanden ist. Auch die Anwesenheit von K^+ und [18]Krone-6 läßt sich analytisch bzw. IR-spektroskopisch nachweisen. Die quantitative Elementaranalyse bestätigt aber nicht die angenommene Formel $[\text{K}([\text{18}]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Möglicherweise enthält die Substanz

mehr Kronenether als der Stöchiometrie entspricht, da insbesondere der N-Analysenwert signifikant niedriger als erwartet ist. Ein weiterer Syntheseversuch von $[K([18]\text{Krone-6})]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ in Chloroform als Lösungsmittel führte zu einem feinkristallinen Produkt, bei dessen Charakterisierung ähnliche Beobachtungen gemacht wurden. Die beiden Produkte lieferten allerdings unterschiedliche Röntgen-Pulverdiagramme.

4.2.5. IR-spektroskopische Untersuchung

In Festkörper-Spektren beobachtet man häufig eine Aufspaltung der Banden gegenüber dem IR-Spektrum derselben Substanz in Lösung. Dieser Effekt beruht auf einer Erniedrigung der Symmetrie infolge von Wechselwirkungen durch die Teilchenpackung im Kristallgitter. Im Spektrum von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ als KBr-Preßling war allerdings im Vergleich zum Spektrum als Lösung in Acetonitril nur die ν_{CN} -Bande geringfügig verbreitert. Die Lage der Banden unterschied sich kaum. Da andererseits störende Absorptionen des Lösungsmittels und der NaCl-Küvette ein Auffinden einiger Banden im Spektrum der gelösten Substanz erschwerten oder gänzlich unmöglich machten, wurde bei den anderen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salzen auf Spektren in Lösung verzichtet.

Bei den in der Tabelle auf Seite 70 angegebenen IR-Daten der drei untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze quartärer Ammoniumionen handelt es sich um die Maxima der infolge der Aufspaltung teilweise strukturierten Banden des $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions. Die Banden der organischen Gegenionen wurden durch Vergleich mit IR-Spektren ihrer Halogenide erkannt, so daß auch die schwächeren der verbleibenden, bei allen drei Salzen auftretenden Banden als $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Banden identifiziert werden konnten. Die Zuordnungsvorschläge wurden aufgrund bekannter Kriterien (61, 75) und von Vergleichen mit Spektren des $\text{Si}(\text{NCS})_4$ und des "freien" NCS^- -Ions (siehe Tabelle) gemacht.

Die hohe Intensität der CN-Valenzschwingung ist charakteristisch für Isothiocyanato-Komplexe, ihre Lage bei etwa 2100 cm^{-1} ist an der oberen Grenze des üblichen Wellenzahlenbereichs bei N-Koordination der NCS-Gruppe.

Charakteristische IR-Banden [cm^{-1}] der untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze und von Vergleichsverbindungen.

Verbindung	ν_{CN}	ν_{CS}	2 $\delta_{(\text{Si})\text{NCS}}$	$\delta_{(\text{Si})\text{NCS}}$	ν_{SiN}	δ_{NSiN}	Phase	Lit.
KNCS ("freies" NCS^-)	2053 vs	746 m	969 m 948 m	486 m 471 m	—	—	KBr	(73)
$\text{Si}(\text{NCS})_4$	1998 vvs	1078 vs	1122 m,sh 962 m	~560 m,sh 484 m	598 vs	290 m	Lösung in CS_2	(74)
$[\text{NET}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2092 s	794 sh ^{a,b}	913 m ^b	464 s ^c	514 s ^c	331 w	KBr	d
$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2106 s	785 w ^b	906 m ^b	459 s ^c	500 s ^c	331 w	KBr	d
"	2100 s	796 w ^b	905 m ^b	e	501 s ^c	e	Lösung in CH_3CN	d
$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$	2105 s	787 w ^b	911 m ^{f,b}	458 s ^c	499 s ^c	339 w	KBr	d

- a Bande des $[\text{NET}_4]^+$ -Kations bei 783 m;
 b zur Zuordnung $\nu_{\text{CS}}/2$ δ_{SiNCS} siehe Text; c zur Zuordnung $\delta_{\text{SiNCS}}/\nu_{\text{SiN}}$ siehe Text;
 d diese Arbeit; e Banden unterhalb 500 cm^{-1} nicht beobachtbar;
 f überlagert durch Bande des $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kations.

Die CS-Valenzschwingung und der Oberton der NCS-Deformationsschwingung liegen üblicherweise im selben Frequenzbereich und können deshalb leicht miteinander verwechselt werden. Die Position der ν_{CS} -Bande gilt als zuverlässigstes Kriterium zur Unterscheidung zwischen N- und S-Koordination. Im Vergleich zum "freien" NCS^- -Ion ist sie in allen bekannten Isothiocyanato-Komplexen zu höheren Wellenzahlen, in Thiocyanato-Komplexen zu tieferen Wellenzahlen verschoben. Die in Frage kommenden IR-Banden bei 790 cm^{-1} und 910 cm^{-1} entsprechen beide diesem Kriterium. Da aber nur zu letzterer eine passende Grundschiwingung bei 460 cm^{-1} gefunden wurde, liegt die CS-Valenzschwingung vermutlich bei 790 cm^{-1} .

Die Banden bei 460 cm^{-1} und 910 cm^{-1} entsprächen folglich der Grund- und Oberschwingung der SiNCS -Deformation. Diese Lage steht im Einklang mit dem üblichen Frequenzbereich der δ_{NCS} -Bande in Isothiocyanaten.

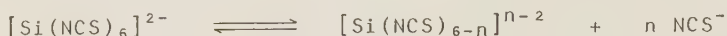
Die SiN-Valenzschwingung ist im hexakoordinierten Komplex als Bande hoher Intensität und wegen der schwächeren Si-N-Bindung im Vergleich zum tetrakoordinierten $\text{Si}(\text{NCS})_4$ bei tieferen Wellenzahlen zu erwarten. Somit kommt als ν_{SiN} -Schwingung nur die starke Bande bei etwa 500 cm^{-1} in Betracht, wenn man davon ausgeht, daß die Identifizierung der ebenfalls starken Bande bei 460 cm^{-1} als δ_{SiNCS} -Schwingung korrekt ist.

Die NSiN-Deformationsschwingung wird im Vergleich mit $\text{Si}(\text{NCS})_4$ bei etwas höherer Frequenz gefunden.

4.2.6. Komplexstabilität in CH_3CN -Lösung

Alle untersuchten $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze sind in kristallinem Zustand einigermaßen stabil gegenüber Luftfeuchtigkeit. Eine Gelb- oder Rosafärbung, die man nach mehrtägigem Stehen an Luft beobachten kann, wird nur langsam intensiver. Einkristalle aller Salze waren so stabil, daß sie bei Röntgenaufnahmen der Luft ausgesetzt werden konnten, ohne daß sie auch bei längeren Aufnahmezeiten merklich Schaden nahmen.

In Lösung werden die Salze dagegen schon von geringen Wasserspuren im Lösungsmittel rasch hydrolysiert. Das läßt auf eine teilweise Komplexdissoziation des Anions $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ in Lösung schließen:



Die freie(n) Koordinationsstelle(n) im $[\text{Si}(\text{NCS})_{6-n}]^{n-2}$ -Teilchen könnte(n) dann durch ein Molekül des Lösungsmittels (z. B. Acetonitril oder Aceton) aber auch durch ein Wassermolekül besetzt werden. Letzteres verursacht schließlich eine Hydrolyse bis zur Kieselsäure.

Im IR-Spektrum einer nahezu gesättigten Lösung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ in Acetonitril waren keine Banden von freiem NCS^- zu beobachten. Offenbar ist in konzentrierter Lösung das Ausmaß der Komplexdissoziation unterhalb der IR-Nachweisgrenze. Der Dissoziationsgrad nimmt nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz (76a) jedoch mit steigender Verdünnung zu. Aussagen über die Komplexstabilität lassen sich aus Messungen der spezifischen Leitfähigkeit verschieden konzentrierter Lösungen gewinnen. So ergab die Auftragung der molaren Leitfähigkeit Λ gegen die Quadratwurzel der Konzentration bei Lösungen vergleichbarer Komplexsalze, nämlich von $[\text{Ge}(\text{NCS})_6]^{2-}$ (72), $[\text{Ti}(\text{NCS})_6]^{2-}$ (77) und $[\text{Tc}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salzen (56) in Acetonitril jeweils charakteristische Kurvenverläufe. In einem Konzentrationsbereich oberhalb etwa 10^{-3} mol/l gilt eine lineare Beziehung zwischen Λ und $\sqrt{c}$, die durch die Onsager-Gleichung beschrieben wird: $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$ (76b). Λ_0 nennt man molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung oder Grenzleitfähigkeit. Bei kleineren Konzentrationen weichen die Kurven beträchtlich von der Linearität zu größeren Werten von Λ ab. Dies zeigt die teilweise Dissoziation der Komplexanionen in verdünnter Lösung.

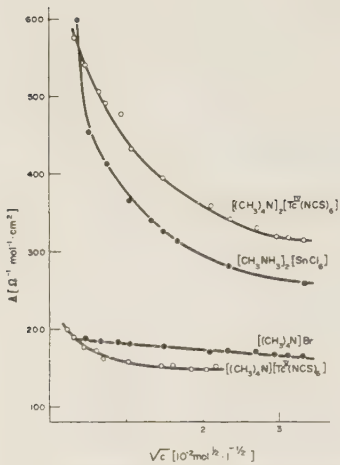
Die spezifische Leitfähigkeit von Lösungen von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ in Acetonitril wurde im Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die genauen Konzentrationen c der vermessenen Lösungen, ihre spezifischen Leitfähigkeiten κ und die daraus berechneten molaren Leitfähigkeiten Λ aufgelistet. Experimentelle Details der Leitfähigkeitsmessung sowie Einzelheiten der rechnerischen Auswertung sind im experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.8.) beschrieben.

$c \text{ [mol/l]}$	$\sqrt{c} \text{ [} 10^{-2} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2} \text{]}$	$\kappa \text{ [}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \text{]}$	$\Lambda \text{ [}\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \text{]}$
$1.943 \cdot 10^{-2}$	13.94	$3.50 \cdot 10^{-3}$	180
$1.014 \cdot 10^{-2}$	10.07	$2.11 \cdot 10^{-3}$	208
$4.835 \cdot 10^{-3}$	6.95	$1.13 \cdot 10^{-3}$	234
$2.484 \cdot 10^{-3}$	4.98	$6.31 \cdot 10^{-4}$	254
$1.667 \cdot 10^{-3}$	4.08	$4.65 \cdot 10^{-4}$	279
$9.329 \cdot 10^{-4}$	3.05	$2.92 \cdot 10^{-4}$	313
$4.481 \cdot 10^{-4}$	2.12	$1.54 \cdot 10^{-4}$	344
$1.791 \cdot 10^{-4}$	1.34	$6.65 \cdot 10^{-5}$	371
$5.716 \cdot 10^{-5}$	0.76	$2.33 \cdot 10^{-5}$	408
$1.143 \cdot 10^{-5}$	0.34	$5.99 \cdot 10^{-6}$	524

Das $\Lambda - \sqrt{c}$ -Diagramm von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ist auf Seite 74 zu einem anschaulichen Vergleich dem entsprechenden Diagramm des analogen Tc-Komplexes aus der Literatur (56) gegenübergestellt. Extrapolation des linearen Abschnitts der Kurve auf unendliche Verdünnung ($c = 0$) ergibt die Grenzleitfähigkeit Λ_0 . Für $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ findet man $\Lambda_0 \approx 285 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Bereits bei Konzentrationen kleiner etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($\sqrt{c} \approx 6.3 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$) beginnt die Kurve von der Linearität abzuweichen. Die hier einsetzende Dissoziation zeigt, daß der Komplex in CH_3CN -Lösung vergleichsweise wenig stabil ist.

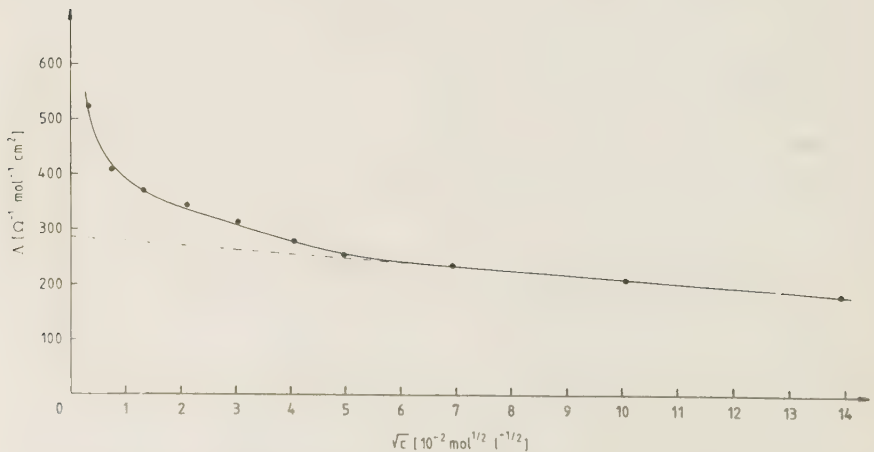
4.2.7. Zusammenfassung

Folgende kristalline Salze des neuen Hexaisothiocyanato-silicat-Anions wurden dargestellt und charakterisiert: $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ als am schwersten in Acetonitril lösliches, sowie $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$. Die beiden quartären Ammoniummonokationen $[\text{NEt}_4]^+$ und $[\text{NMe}_4]^+$ und das quartäre Ammoniumdikation $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ liegen im richtigen Größenbereich zur Bildung mehr oder weniger schwerlöslicher und gut kristalliner $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze. Alle einatomigen Kationen



Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der Komplexsalze in Acetonitril

(Aus dem Artikel von Schwocha et al. (56))



Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von $[NMe_4]_2[Si(NCS)_6]$ in Acetonitril.

sind dagegen zu klein. Mit diesen Kationen läßt sich $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ aus seinen Lösungen nicht unzersetzt abscheiden. Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und IR-Spektren der Salze zeigen, daß Silicium über den Stickstoff mit den NCS-Gruppen koordiniert ist. Die kristallinen Salze sind an Luft einigermaßen stabil. Gelöst in Acetonitril dissoziiert das $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion mit zunehmender Verdünnung. Da es dann koordinativ teilweise unabgesättigt ist, verursachen schon Spuren von Feuchtigkeit bei den Salzen in Lösung rasche Hydrolyse.

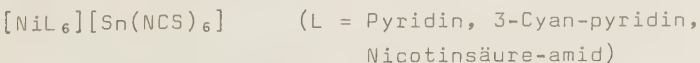
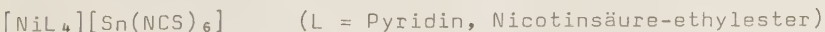
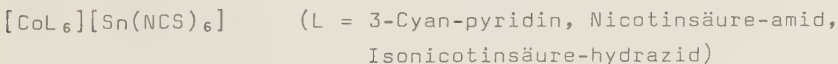
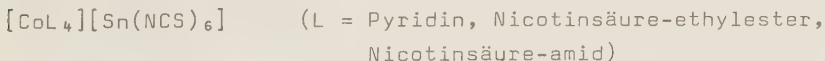
Die Darstellung von Hexaisothiocyano-Komplexen der Elemente der 4. Hauptgruppe in der Oxidationsstufe IV ist im Gegensatz zum Silicium beim Germanium und Zinn bereits früher beschrieben worden.

Vom $[\text{Ge}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion sind die Alkalisalze und das Ammoniumsalz isoliert worden (72).

$[\text{Sn}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze kennt man bereits eine Vielzahl, wovon im folgenden die wichtigsten erwähnt seien. Mit Acetonitril solvatisierte zweiwertige und einwertige Metallkationen dienten in folgenden $[\text{Sn}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salzen als Gegenion (78):



$[\text{Sn}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze wurden auch von einer Reihe von Cobalt- (79) bzw. Nickelkomplexbkationen (80) isoliert:



Schließlich ist auch das Tetramethylammonium-Salz bekannt (81):



Die Nachbarelemente des Siliciums bilden ebenfalls vergleichbare Komplexe.

Bereits 1964 wurde die Darstellung von $K_3[Al(NCS)_6]$ berichtet (82):



Bei der Umsetzung in Acetonitril fällt KCl aus, das abfiltriert wird. Beim Eindampfen des Filtrats im Vakuum bei Raumtemperatur bleibt $K_3[Al(NCS)_6] \cdot CH_3CN$ zurück, das bei $140^\circ C$ das Acetonitril abgibt.

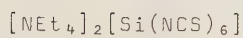
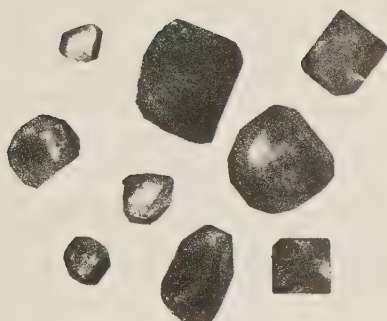
1982 wurde die Synthese von $[N(n-C_5H_{11})_4][P(NCS)_6]$ beschrieben (83), allerdings nicht in kristalliner Form:



Die Umsetzung wurde mit einem NH_4NCS -Überschuß in Methylenchlorid durchgeführt. Nach Abfiltrieren und Einengen des Filtrats wurde das Produkt in Form eines schwer zu handhabenden orangen Öls erhalten. Reinigungs- und Umkristallisationsversuche scheiterten.

Der Vergleich $[N(n-C_5H_{11})_4][P(NCS)_6] - [NR_4]_2[Si(NCS)_6]$ ($R = \text{Me}, \text{Et}$) - $K_3[Al(NCS)_6]$ zeigt recht anschaulich, daß zur Stabilisierung etwa gleich großer Anionen entweder ein Kation ähnlicher Größe oder mehrere kleinere Kationen dienen können.

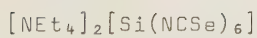
Kristallfotos von $[NEt_4]_2[Si(NCS)_6]$ und $[NMe_4]_2[Si(NCS)_6]$ sind nachfolgend Fotos der isotypen Verbindungen $[NEt_4]_2[Si(NCSe)_6]$ (tetragonale Modifikation) bzw. $[NMe_4]_2[Si(NCSe)_6]$ (siehe Abschnitt 4.3.) gegenübergestellt. Alle Kristalle waren vor der Aufnahme 1 bis 2 Wochen der Luft ausgesetzt, so daß die $[Si(NCS)_6]^{2-}$ -Salze einen schwachen Gelbstich, die $[Si(NCSe)_6]^{2-}$ -Salze einen schwachen Rosastich zeigen.



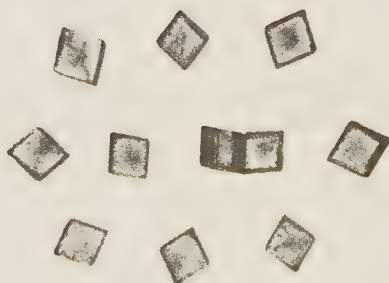
1 mm



1 mm



1 mm



1 mm

4.3. Das $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anion

4.3.1. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$

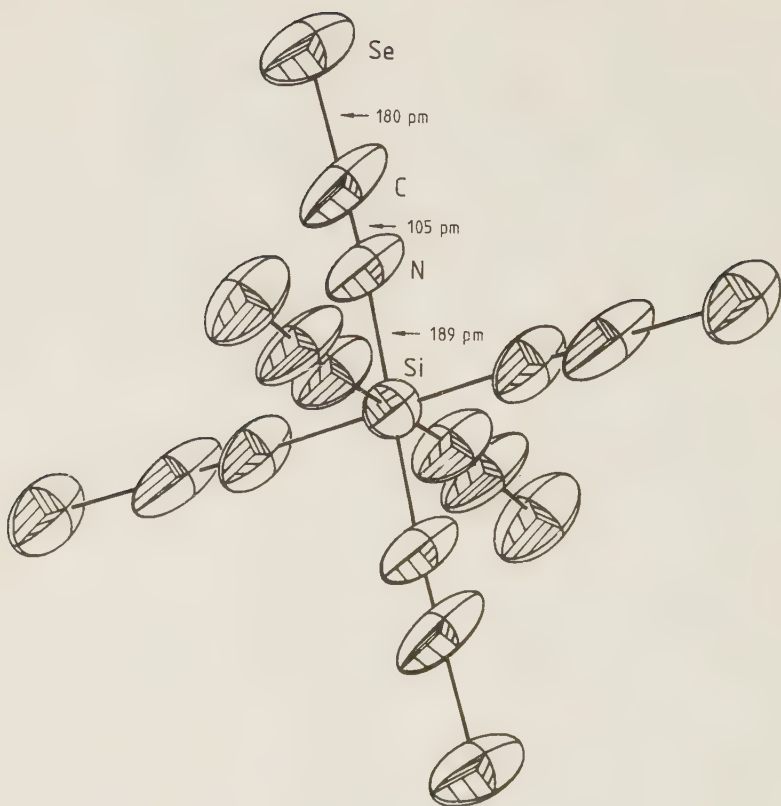
Tetramethylammonium-hexaisoselenocyanatosilicat wurde auf etwas anderem Weg erhalten als der analoge Isothiocyanato-Komplex. Von einer Umsetzung von NMe_4NCSe mit $\text{Si}(\text{NCSe})_4$ wurde abgesehen, da letztere Verbindung in der Literatur bisher noch nicht beschrieben ist und somit hierfür erst eine geeignete Synthese hätte gefunden werden müssen. Folgender Syntheseweg führte schließlich zum gewünschten Komplexsalz:



Im ersten Syntheseschritt wird die bekannte Verbindung NMe_4NCSe in Acetonitril nach Literaturvorschriften (84 - 86), die etwas modifiziert wurden, hergestellt. Nach Abtrennen des unlöslichen KCl kann auf eine Isolierung von NMe_4NCSe aus der heißen Lösung verzichtet werden, da sich auch für den zweiten Syntheseschritt absolutes Acetonitril als Lösungsmittel eignet. Die Lösung, aus der beim Abkühlen NMe_4NCSe teilweise auskristallisiert, wird unmittelbar mit SiCl_4 umgesetzt. Da nicht nur das Komplexsalz, sondern auch das Nebenprodukt NMe_4Cl dabei ausfällt, muß das Produktgemisch zum Weglösen von NMe_4Cl mit H_2O behandelt werden. Umkristallisieren des Rückstandes ergibt reines farbloses $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$. Es färbt sich insbesondere an Luft allmählich rosa. Wie auch die $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze ist es löslich in polaren aprotischen Lösungsmitteln (z. B. Acetonitril und Aceton), unlöslich in apolaren (z. B. Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol). In Lösung wird die Verbindung von Wasserspuren noch rascher hydrolysiert als die $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze.

Die Kristallstruktur von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ wurde bestimmt. Die wichtigsten Daten der Röntgenstrukturanalyse sind in der Tabelle auf Seite 79 zusammengefaßt. Die Abbildung auf Seite 80 zeigt die Struktur des Anions einschließlich der Bindungslängen. Tabellen mit Atomkoordinaten, Thermalparametern, Bindungslängen und -winkeln, sowie Strukturfaktorlisten befinden sich im Anhang (S. 184 - 188).

Formel	$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	
Kristallsystem	rhomboedrisch	hexagonal
Raumgruppe	$R\bar{3}$	
Gitterkonstanten	$a = 897 \text{ pm}$ $\alpha = 84.1^\circ$	$a = 1202 \text{ pm}$ $c = 1707 \text{ pm}$
Volumen der Elementarzelle	$V = 712 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	$V = 2136 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Zahl der Formeleinheiten	$Z = 1$	$Z = 3$
Dichte	$d_{\text{rönt}} = 1.880 \text{ g/cm}^3$ $d_{\text{exp}} = 1.884 \text{ g/cm}^3$	
Kristallform	Rhomboeder	
Kristallgröße (ungefähr)	$0.15 \times 0.20 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Diffraktometer	Vierkreisdiffraktometer CAD 4, Enraf-Nonius	
Meßtemperatur	23°C	
Strahlung, Wellenlänge	MoK_α , 71.069 pm	
linearer Absorptionskoeffizient	$\mu = 77.25 \text{ cm}^{-1}$ (empirische Abs.-Korr.)	
$F(000)$	382	
2θ -Meßbereich	$3 - 58^\circ$	
Anzahl der gemessenen Reflexe	3971	
Anzahl der symmetrieunabhängigen Reflexe	1141	
Anzahl der beobachteten Reflexe	524 mit $I \geq 1.5 \sigma(I)$	
Strukturlösung und -verfeinerung	SHELX-76, (87) Patterson- und Fourier-Techniken H-Atome nicht bestimmt alle Atome anisotrop	
Anzahl der verfeinerten Parameter	48	
maximale Differenzelektronendichte	$+ 1.52 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$ $- 1.66 \cdot 10^{-6} \text{ e/pm}^3$	
R-Wert	0.1494	
R_w -Wert	0.0957 ($w = 5.1866/\sigma^2(F)$)	



ORTEP-Bild (58) des Anions $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$; Schwingungs-
ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Große Thermalparameter für die Atome des $[\text{NMe}_4]^+$ -Kations sowie ungewöhnliche N - C-Einfachbindungsängen mit hohen Standardabweichungen (132.5 ± 11.3 pm bzw. 143.7 ± 3.1 pm statt ca. 147 pm (88)) und C - N - C-Winkel, die stark vom Tetraederwinkel abweichen (73.6° statt 109.5°), deuten darauf hin, daß die Kationen im Kristallgitter von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ bei Raumtemperatur stark ungeordnet sind. Wie im vorigen Abschnitt gesehen, bildet $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ mit dem kleineren $[\text{NMe}_4]^+$ -Kation ein weniger schwerlösliches Salz, als mit dem größeren $[\text{NEt}_4]^+$ -Kation, das dort zur Stabilisierung besonders geeignet ist. Zwischen $[\text{NMe}_4]^+$ und dem noch etwas größeren $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anion sind die Größenverhältnisse noch ungünstiger. Die großen Anionen bestimmen im wesentlichen die Abmessungen der Elementarzelle. Die $[\text{NMe}_4]^+$ -Kationen haben in den Lücken des Anionenteilgitters mehr Platz, als sie eigentlich benötigen. Deshalb sind sie im Kristall beweglich und konnten bei der Röntgenstrukturanalyse nicht exakter lokalisiert werden. Bei tieferen Temperaturen ließe sich die Bewegung der Kationen vermutlich einfrieren. Leider bestand keine Möglichkeit einer Tieftemperaturmessung. Somit muß als Grundlage der weiteren Betrachtungen das Ergebnis der Raumtemperaturmessung dienen. Dabei muß in Kauf genommen werden, daß der R-Wert der Struktur recht hoch ist. Zwar läßt sich die Lage des in erster Linie interessierenden $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anions wesentlich exakter bestimmen als die des Kations, doch im Vergleich zu den gut lokalisierbaren Schweratomen Silicium und Selen sind die Atomkoordinaten der leichten Atome Stickstoff und Kohlenstoff relativ ungenau. Die Standardabweichungen der Bindungsängen, vor allem der N - C-Bindung, und der Bindungswinkel des Anions sind deshalb recht hoch. Diese Werte müssen also unter gewissen Vorbehalten betrachtet werden.

Keinen Zweifel gibt es aber daran, daß Silicium mit sechs NCSe-Gruppen über den Stickstoff koordiniert ist. In dieser Beziehung gleichen sich $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$. Der Si - N - C-Winkel und der N - C - Se-Winkel in $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ mit jeweils 176° weichen kaum von der Linearität ab. Da bisher kaum Röntgenstrukturanalysen von Isoselenocyanato-Komplexen vorliegen, mangelt es an Vergleichssubstanzen. Im neutralen Komplex $[\text{Ni}(\text{NCSe})_2(\text{DMF})_4]$ beträgt der entsprechende Ni - N - C-Winkel 174.5° und der N - C - Se-Winkel 177° (89).

Der N - C-Abstand ist in $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ mit etwa 105 pm kleiner als in $[\text{Ni}(\text{NCSe})_2(\text{DMF})_4]$ mit 121 pm, der C - Se-Abstand mit 180 pm dagegen größer gegenüber 171 pm. Die Standardabweichungen betragen allerdings in allen Fällen mehrere pm.

Die Si - N-Bindungslänge ist in $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ mit fast 189 pm nochmals deutlich länger als in $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ mit etwa 182 pm und entspricht einer sehr schwachen Si - N-Einfachbindung.

Ungeachtet der etwas unterschiedlichen Größe der Anionen sind die beiden Salze $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ und $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ jedoch isotyp. Wie der Vergleich ihrer Kristalldaten (siehe S. 60 und S. 79) zeigt, ist die Elementarzelle des NCSe-Komplexes erwartungsgemäß etwas größer als die des NCS-Komplexes.

4.3.2. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$

Tetraethylammonium-hexaisoselenocyanatosilicat wurde in absolutem Acetonitril als Lösungsmittel auf folgendem Syntheseweg erhalten:



Das Reaktionsprinzip ist gleich wie bei der Herstellung von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, doch vereinfacht sich das Verfahren etwas dadurch, daß NEt_4Cl und NEt_4NCSe im Gegensatz zu NMe_4Cl bzw. NMe_4NCSe in Acetonitril sehr gut löslich sind. Im ersten Schritt wird die bekannte Verbindung NEt_4NCSe hergestellt, wobei in Abwandlung der Literaturvorschrift (86) anstelle von NEt_4Br auch NEt_4Cl eingesetzt werden kann. Es ist ratsam, nach Abtrennen des unlöslichen KCl auf eine Isolierung des NEt_4NCSe aus der Lösung zu verzichten, da dieses Salz nur schwer zur Kristallisation gebracht werden kann. Im zweiten Schritt kann die kalte Lösung von NEt_4NCSe in Acetonitril unmittelbar mit SiCl_4 umgesetzt werden. Dabei kristallisiert als einziges schwerlösliches Produkt das Komplexsalz $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ in seiner orthorhombischen Modifikation aus, während das Nebenprodukt NEt_4Cl in Lösung bleibt. Kristallisiert man das Produkt aus reinem absolutem Acetonitril um, so erhält man die tetragonale Modifikation von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$. Welche Modifikation

auskristallisiert, hängt nicht von der Temperatur ab, sondern nur von der An- bzw. Abwesenheit von gelöstem NEt_4Cl . Analytische und IR-spektroskopische Untersuchungen bestätigten, daß es sich tatsächlich um zwei Modifikationen ein und derselben Substanz handelt und nicht etwa um zwei verschiedene Verbindungen. Beide Modifikationen sind in reinem Zustand zunächst farblos und färben sich allmählich rosa. In Bezug auf seine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und die Hydrolyseempfindlichkeit in Lösung gleicht dieses Salz der Verbindung $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ (siehe Abschnitt 4.3.1.).

Die Kristalldaten von orthorhombischem $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ wurden durch Drehkristall- und Weißbergaufnahmen ermittelt. Tetragonales $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ ließ sich anhand von Röntgen-Pulveraufnahmen unschwer als isotyp mit $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ erkennen, weshalb hier auf Einkristallaufnahmen verzichtet werden konnte. Die Kristalldaten beider Modifikationen sind in der folgenden Tabelle einander gegenübergestellt:

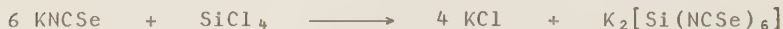
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	
orthorhombisch	tetragonal
Pmnb oder $\text{P2}_1\text{nb}$	$\text{P4}_2/\text{m}$
h 0 l: $h + l = 2n$	
h k 0: $k = 2n$	
a = 1704 pm	a = 1056 pm
b = 1986 pm	c = 1580 pm
c = 1028 pm	
V = $3478 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$	V = $1762 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$
Z = 4	Z = 2
$d_{\text{rönt}} = 1.754 \text{ g/cm}^3$	$d_{\text{rönt}} = 1.731 \text{ g/cm}^3$
$d_{\text{exp}} = 1.722 \text{ g/cm}^3 *$	$d_{\text{exp}} = 1.735 \text{ g/cm}^3$

* Einkristalle der orthorhombischen Modifikation waren nicht so fehlerfrei wie die der tetragonalen Modifikation, so daß hier die experimentell bestimmte Dichte d_{exp} stärker als üblich von der Röntgendichte $d_{\text{rönt}}$ abweicht.

Der Vergleich der Kristalldaten der beiden isotypen tetragonalen Salze $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ (siehe S. 62) und $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ (siehe S. 83) zeigt, daß entsprechend der Erwartung die Gitterkonstanten des NCSe-Komplexes etwas größer sind, als die des NCS-Komplexes. Es ist zu vermuten, daß es auch von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ eine orthorhombische Modifikation gibt, in der die Verbindung aus NEt_4Cl -haltigem Acetonitril kristallisiert.

4.3.3. Syntheseversuch von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$

Da K^+ wie alle anderen einatomigen Kationen zu klein zur Bildung eines stabilen schwerlöslichen Salzes mit $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ war, erschien es von vornherein unwahrscheinlich, daß kristallines $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ isoliert werden kann, weil hier der Größenunterschied zwischen Kation und Anion noch extremer ist. Es war aber beabsichtigt, eine Lösung von $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ in absolutem Acetonitril nach folgender Reaktionsgleichung herzustellen:



KCl ließe sich aufgrund seiner Unlöslichkeit in Acetonitril vollständig abfiltrieren. $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ sollte dann aus der Lösung mit stöchiometrischen Mengen NMe_4Cl , NEt_4Cl , $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}] \text{Cl}_2$, PPh_4Cl , AsPh_4Cl etc. ausgefällt werden, so daß auf relativ einfachem Wege viele verschiedene $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Salze gewonnen würden. Leider erwies sich $\text{K}_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ in Lösung als äußerst instabil. Sofort beim Vereinigen der beiden in Acetonitril gelösten Ausgangsverbindungen unter Eiskühlung kam es zu einer massiven Abscheidung von rotem Selen, so daß dieses Vorhaben aufgegeben werden mußte. K^+ hat anders als $[\text{NMe}_4]^+$ oder $[\text{NEt}_4]^+$ offenbar eine starke polarisierende Wirkung auf das $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anion, was zu einem Bruch der C-Se-Bindung und Selenabscheidung führte.

4.3.4. IR-spektroskopische Untersuchung

Von den untersuchten $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Salzen wurden IR-Spektren als KBr-Preßlinge aufgenommen. Die Banden der organischen Kationen wurden durch Vergleichsspektren ihrer Halogenide erkannt. Die verbleibenden $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Banden sind in der Tabelle auf Seite 86 angegeben. Die Zuordnungsvorschläge wurden aufgrund bekannter Kriterien (61, 75) gemacht. Dabei halfen auch Analogien mit den IR-Spektren der $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze (siehe Abschnitt 4.2.5.).

Die hohe Intensität der CN-Valenzschwingung ist charakteristisch für Isoselenocyanato-Komplexe, ihre Lage bei $2075 - 2090 \text{ cm}^{-1}$ ist an der oberen Grenze des üblichen Wellenzahlenbereichs bei N-Koordination der NCSe-Gruppe.

Als zuverlässigstes Kriterium zur Unterscheidung zwischen N- und Se-Koordination gilt die Position der ν_{CSe} -Bande. Im Vergleich zum "freien" NCSe^- -Ion findet man sie in allen bekannten Selenocyanato-Komplexen bei tieferen Wellenzahlen, im Bereich $500 - 550 \text{ cm}^{-1}$. In Isoselenocyanato-Komplexen ist sie zu höheren Wellenzahlen, etwa $600 - 700 \text{ cm}^{-1}$, verschoben. Die Lage der CSe-Valenzschwingung bei 770 cm^{-1} ist in $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ außergewöhnlich hoch, doch beweist sie eindeutig die Koordination der Liganden über den Stickstoff.

Eine Oberschwingung der SiNCSe -Deformation war nicht aufzufinden. Die δ_{NCSe} -Grundschiwingung liegt in Isoselenocyanaten üblicherweise bei $400 - 460 \text{ cm}^{-1}$, in Selenocyanaten unterhalb 400 cm^{-1} . Die in Frage kommenden IR-Banden bei $400 - 405 \text{ cm}^{-1}$ bzw. bei $475 - 480 \text{ cm}^{-1}$ liegen an den Grenzen des üblichen Bereichs für N-Koordination. Die in der Tabelle auf Seite 86 getroffene Zuordnung zur δ_{SiNCSe} - bzw. zur ν_{SiN} -Schwingung sollte deshalb nur mit Vorbehalt betrachtet werden. Die gleiche Unsicherheit gilt bei $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ bezüglich der Identifizierung der Banden bei 460 cm^{-1} und 500 cm^{-1} als δ_{SiNCS} - und als ν_{SiN} -Schwingung.

Die NSiN -Deformationsschwingung liegt vermutlich bei so niedriger Frequenz, daß die üblicherweise schwache Bande im KBr-Preßlingsspektrum nicht mehr beobachtet werden kann.

Charakteristische IR-Banden [cm^{-1}] der untersuchten $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Salze und von KNCSe .

Verbindung	ν_{CN}	ν_{CSe}	$2 \delta_{(\text{Si})\text{NCSe}}$	$\delta_{(\text{Si})\text{NCSe}}$	ν_{SiN}	Phase	Lit.
KNCSe ("freies" NCSe^-)	2070 s	558 w	847 w 832 w	424 m 416 m	—	KBr	(30)
$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$	2091 s	768 s		405 ^a	474 s ^a	KBr	b
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, orthorhombisch	2079 s	770 s ^c		403 s ^a	479 s ^a	KBr	b
$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, tetragonal	2075 s	766 s ^c		398 s ^a	474 s ^a	KBr	b

^a zur Zuordnung $\delta_{\text{SiNCSe}}/\nu_{\text{SiN}}$ siehe Text;

^b diese Arbeit;

^c überlagert Bande des $[\text{NEt}_4]^+$ -Kations.

4.3.5. Komplexstabilität in CH₃CN-Lösung

Die [Si(NCSe)₆]²⁻-Salze zeigen ähnlich wie die [Si(NCS)₆]²⁻-Salze (siehe Abschnitt 4.2.6.) einerseits eine relativ große Stabilität gegenüber Luftfeuchtigkeit im kristallinen Zustand und andererseits eine außerordentliche Hydrolyseempfindlichkeit als Lösung in organischen Lösungsmitteln, wenn Wasserspuren zugegen sind. Insgesamt scheinen die [Si(NCSe)₆]²⁻-Salze etwas instabiler zu sein als die [Si(NCS)₆]²⁻-Salze. Demnach sollte das [Si(NCSe)₆]²⁻-Komplexanion in Lösung stärker dissoziieren als das [Si(NCS)₆]²⁻-Anion:

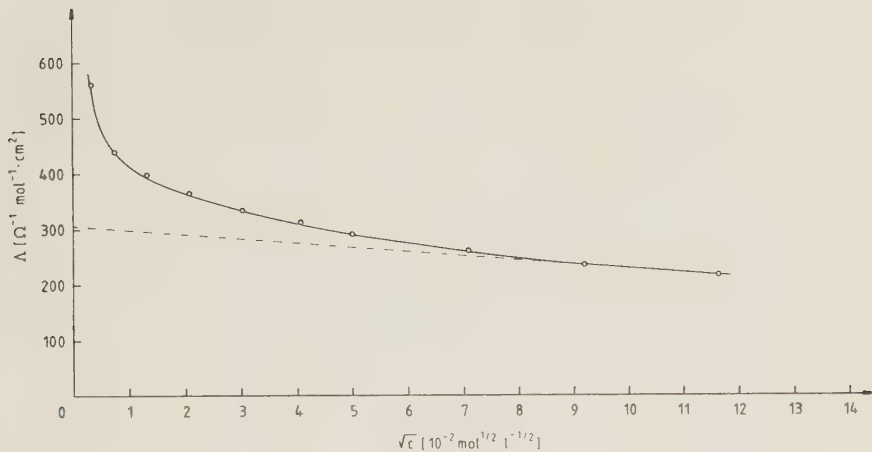


Um das zu überprüfen, wurde die spezifische Leitfähigkeit verschieden konzentrierter [NMe₄]₂[Si(NCSe)₆]-Lösungen in Acetonitril im Konzentrationsbereich 10⁻² - 10⁻⁵ mol/l bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die genauen Konzentrationen c der vermessenen Lösungen, ihre spezifischen Leitfähigkeiten κ und die daraus berechneten molaren Leitfähigkeiten Λ aufgelistet. Experimentelle Details der Leitfähigkeitsmessung sowie Einzelheiten der rechnerischen Auswertung sind im experimentellen Teil (Abschnitt 5.2.8.) beschrieben.

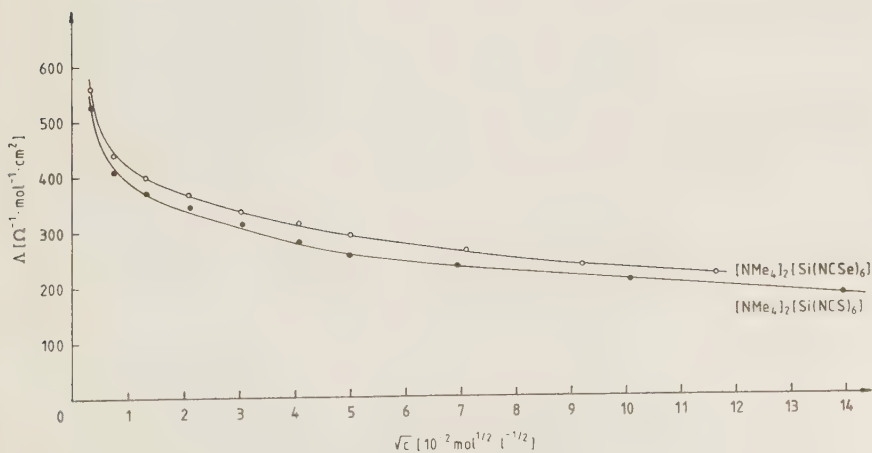
c [mol/l]	$\sqrt{c} [10^{-2} \cdot \text{mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}]$	$\kappa [\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}]$	$\Lambda [\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2]$
$1.352 \cdot 10^{-2}$	11.63	$2.94 \cdot 10^{-3}$	217
$8.450 \cdot 10^{-3}$	9.19	$2.00 \cdot 10^{-3}$	237
$5.029 \cdot 10^{-3}$	7.09	$1.32 \cdot 10^{-3}$	262
$2.500 \cdot 10^{-3}$	5.00	$7.31 \cdot 10^{-4}$	292
$1.657 \cdot 10^{-3}$	4.07	$5.19 \cdot 10^{-4}$	313
$9.124 \cdot 10^{-4}$	3.02	$3.06 \cdot 10^{-4}$	335
$4.379 \cdot 10^{-4}$	2.09	$1.60 \cdot 10^{-4}$	365
$1.752 \cdot 10^{-4}$	1.32	$6.97 \cdot 10^{-5}$	398
$5.606 \cdot 10^{-5}$	0.75	$2.46 \cdot 10^{-5}$	431
$1.121 \cdot 10^{-5}$	0.33	$6.27 \cdot 10^{-6}$	559

Das $\Lambda - \sqrt{c}$ -Diagramm von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ befindet sich auf Seite 89. Extrapolation des durch die Onsager-Gleichung, $\Lambda = \Lambda_0 - A\sqrt{c}$, beschriebenen linearen Abschnitts der Kurve auf unendliche Verdünnung ($c = 0$) ergibt die Grenzleitfähigkeit Λ_0 . Der gefundene Wert von $\Lambda_0 \approx 305 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$ für $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ liegt etwas höher als bei $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ mit $\Lambda_0 \approx 285 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$. Die mit steigender Verdünnung nach dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz zunehmende Komplexdissoziation macht sich bereits bei Konzentrationen kleiner etwa $7 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ ($\sqrt{c} \approx 8.4 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{1/2} \cdot \text{l}^{-1/2}$) durch ein Abweichen der Kurve von der Linearität zu größeren Werten von Λ bemerkbar. Das deutet auf eine etwas stärkere Komplexdissoziation des $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anions im Vergleich zum $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anion hin, wo die entsprechende Kurve erst bei Konzentrationen unterhalb etwa $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ von der Linearität abweicht. Der direkte Vergleich der Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der beiden Komplexsalze in Acetonitril im unteren Diagramm auf Seite 89 verdeutlicht aber, daß Zahl und Genauigkeit der Meßpunkte im fraglichen Bereich nicht ausreichen zum eindeutigen Beweis dieses Unterschieds.

Die vermutlichen Stabilitätsunterschiede in Lösung finden ihre Entsprechung im kristallinen Zustand, wo nach röntgenstrukturanalytischen Ergebnissen die Si-N-Bindung in $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ länger und damit ebenfalls schwächer ist als in $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$.



Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit von $[NMe_4]_2[Si(NCSe)_6]$ in Acetonitril.



Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit der Komplexsalze in Acetonitril.

4.4. Syntheseversuche des $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Anions

Die geglückte Synthese von Tetramethylammonium- und Tetraethylammoniumsalzen der neuen hexakoordinierten Silicat-Anionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ ließ Versuche aussichtsreich erscheinen, entsprechende Salze auch vom ebenfalls bisher unbekannten $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Anion herzustellen.

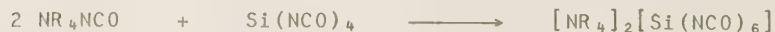
Ermutigend war in diesem Zusammenhang auch die Tatsache, daß ein anderes Element der 4. Hauptgruppe, Zinn in der Oxidationsstufe IV, den analogen Hexaisocyanato-Komplex bildet, nämlich in den Salzen $[\text{NMe}_4]_2[\text{Sn}(\text{NCO})_6]$ (91, 92) und $[\text{NEt}_4]_2[\text{Sn}(\text{NCO})_6]$ (92). Sie wurden durch Umsetzung der entsprechenden Hexachlorostannate mit überschüssigem Silbercyanat in Aceton bei Raumtemperatur erhalten:



Der AgNCO-Überschuß wurde zusammen mit dem noch schwerer löslichen AgCl abfiltriert, und das Produkt durch Zugabe von Diethylether zum Filtrat ausgefällt und isoliert.

Phosphor, das Nachbarelement des Siliciums, bildet nach einer Untersuchung aus dem Jahre 1984 sowohl einen Hexaisocyanato-Komplex als auch einen Hexacyanato-Komplex (93). Allerdings wurde weder $[\text{P}(\text{NCO})_6]^-$ noch $[\text{P}(\text{OCN})_6]^-$ als festes Salz isoliert. Die beiden isomeren Ionen wurden nur ^{31}P -NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen, wo sie zudem instabil sind und sich bei Raumtemperatur leicht zersetzen.

1984 wurde im Rahmen einer Diplomarbeit von Merkel (94) bereits versucht, $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ und $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ zu isolieren. Folgende Reaktionsgleichung war beabsichtigt:



Ansätze wurden in den Lösungsmitteln Chloroform und Acetonitril durchgeführt, teils bei Raumtemperatur, teils unter Erhitzen. Merkel isolierte durch unterschiedliche Aufarbeitung der Ansätze nach meist recht langer Reaktionsdauer diverse Fraktionen von Reaktionsprodukten und charakterisierte sie durch Elementaranalysen, Röntgen-Pulveraufnahmen sowie IR-spektroskopisch. Es gelang nicht, irgendein Reinprodukt eindeutig zu identifizieren.

Insbesondere die IR-Spektren deuteten aber darauf hin, daß verschiedene Derivate der Cyanursäure, einem cyclischen Trimerisierungsprodukt der Cyansäure HOCN , entstanden sind und $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ allenfalls als instabiles Zwischenprodukt gebildet wurde.

In der vorliegenden Arbeit wurde versucht, $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ vor seiner Zersetzung abzufangen. Wenn es wie $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ oder $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ in geeigneten Lösungsmitteln auch in der Kälte sehr rasch entsteht, sollte es am günstigsten sein, den Ansatz in möglichst konzentrierter Lösung bei Raumtemperatur durchzuführen und so rasch wie möglich ein festes Produkt zu isolieren. Als bewährte Lösungsmittel boten sich Acetonitril, wie bei den $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ - und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Salzen, oder Aceton, wie bei den $[\text{Sn}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Salzen, an. Eine Suspension von NMe_4NCO in Acetonitril bzw. gesättigte Lösungen von NEt_4NCO in Acetonitril oder Aceton wurden bei Raumtemperatur mit stöchiometrischen Mengen $\text{Si}(\text{NCO})_4$ versetzt. Feste Produkten konnten bei den Ansätzen in Acetonitril nach Eiskühlung, bei dem Ansatz in Aceton nach Zugabe von Diethylether isoliert werden. Es gelang wiederum in keinem Fall, das Produkt eindeutig zu identifizieren. Teilweise glichen die Röntgen-Pulveraufnahmen und IR-Spektren denen der Produkte von Merkel, teilweise unterschieden sie sich davon. Wahrscheinlich entstanden keine reinen Substanzen, sondern Produktgemische, die höchstens kleinere Anteile der Salze $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ bzw. $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ enthielten. Einziger Hinweis auf die Existenz von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ sind fünf Linien der Debye-Scherrer-Aufnahme (CuK_α -Strahlung) des Umsetzungsprodukts von NEt_4NCO mit $\text{Si}(\text{NCO})_4$ in Acetonitril, die sich tetragonal mit $a = 1051 \text{ pm}$ und $c = 1502 \text{ pm}$ indizieren ließen.

Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
1	80	20.5	5.125	0.00798	863.0	1 0 1
2	100	33.55	8.3875	0.02128	528.5	1 1 2
3	10	39.3	9.825	0.02912	451.8	1 0 3/2 1 1
4	30	41.3	10.325	0.03212	430.1	2 0 2
5	50	47.9	11.975	0.04305	371.5	2 2 0

Diese Daten fügen sich gut zu denen von $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ ($a = 1049$ pm und $c = 1546$ pm) und der tetragonalen $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ -Modifikation ($a = 1056$ pm und $c = 1580$ pm). $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ wäre dann ebenfalls isotyp mit diesen beiden Verbindungen. Vorausgesetzt, daß diese Indizierung richtig ist, enthält das Umsetzungsprodukt aber noch mindestens eine weitere kristalline Substanz und vermutlich als Hauptmenge röntgenamorphe Produkte. Vier weitere Röntgenreflexe lassen sich nämlich nicht der tetragonalen Substanz zuordnen, und alle neun beobachteten Linien sind insgesamt recht intensitätsschwach. Ein wenig strukturiertes IR-Spektrum ohne starke scharfe Banden spricht ebenfalls dafür.

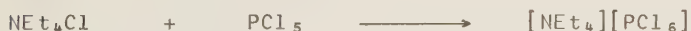
4.5. Syntheseversuche des $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Anions

Die drei schwersten Elemente der 4. Hauptgruppe bilden Hexachloro-Komplexe der Oxidationsstufe IV. Man kennt viele $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ -Salze (95) und $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ -Salze (96a), aber vergleichsweise wenige Salze des $[\text{GeCl}_6]^{2-}$ -Anions (97). Deren wichtigste sind $\text{Cs}_2[\text{GeCl}_6]$ (98, 100, 103), $\text{Rb}_2[\text{GeCl}_6]$ (99, 100, 101), $[\text{NMe}_4]_2[\text{GeCl}_6]$ (100, 103) und $[\text{Net}_4]_2[\text{GeCl}_6]$ (102).

Die Bildung des Hexachloro-Komplexes von Germanium wird als Grenzfall betrachtet, dessen Stabilisierung nur unter günstigen Bedingungen mit Kationen geeigneter Größe gelingt (98). Verkleinert man das Größenverhältnis zwischen Zentralatom und Halogeno-Ligand, entweder durch Wahl eines größeren Liganden oder eines kleineren Zentralatoms, so ist nach dieser auf Pauling (104) zurückgehenden Vorstellung Hexakoordination nicht mehr möglich. Idealisiert als starre Kugeln betrachtete Liganden vom Radius r_L können sich höchstens so nahe kommen, daß sie einander gerade berühren. Bei Hexakoordination schließen sie eine Oktaederlücke vom Radius $0.414 r_L$ ein, bei Tetrakoordinat ion eine Tetraederlücke vom Radius $0.225 r_L$. Das Zentralatom wird ebenfalls als starre Kugel vom Radius r_Z betrachtet. Falls das Zentralatom größer ist als die Lücke, so wird diese aufgeweitet, die Liganden berühren sich nicht mehr. Ist die Oktaederlücke größer als das Zentralatom, dann kann sich nur eine lange, schwache Bindung ausbilden, der hexakoordinierte Komplex

wird instabil sein gegenüber einem Zerfall in das tetrakoordinierte Molekül. In ihm ist eine stärkere und kürzere Bindung möglich, weil die Tetraederlücke kleiner ist. Mit dieser Argumentation wird erklärt, warum es kein $[\text{GeBr}_6]^{2-}$ -Anion, sondern nur GeBr_4 gibt (98) und kein $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Anion, sondern nur SiCl_4 . Dieser Modellbetrachtung sind aber Grenzen gesetzt. Starre Kugeln beschreiben nur unzureichend die Partner einer kovalenten Bindung mit mehr oder weniger großen ionischen Anteilen. Die offene Frage, von welcher Wertigkeitsstufe der Partner die Radien zu nehmen sind, erschwert exakte Aussagen.

Auf keinen Fall erlaubt dieses Modell den Beweis, daß $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ nicht existieren kann, denn dann dürfte es $[\text{PCl}_6]^-$ erst recht nicht geben. Phosphor ist nämlich sowohl als Atom wie auch in Ionen vergleichbarer Wertigkeiten eindeutig noch kleiner als Silicium (104). Das $[\text{PCl}_6]^-$ -Anion kommt aber nicht nur im festen kristallinen PCl_5 vor, das als $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$ zu formulieren ist (105), sondern auch in Salzen wie $[\text{NEt}_4][\text{PCl}_6]$ (106). Dieses wurde durch Umsetzung stöchiometrischer Mengen NEt_4Cl und PCl_5 in Methylenchlorid bei 0°C in fester Form analysenrein erhalten.



SiCl_4 bildet mit Aminen, z. B. mit Pyridin, Addukte des molaren Verhältnisses 1 : 2. Röntgenstrukturanalysen zeigten, daß $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$ genau wie $\text{SiF}_4 \cdot 2\text{py}$ oktaedrisch gebaut ist mit den beiden Pyridin-Liganden in trans-Stellung (107). Spekulationen, es könnte sich um einen salzartigen, tetrakoordinierten Siliciumkomplex $[\text{SiCl}_2 \cdot 2\text{py}]\text{Cl}_2$ handeln, sind damit hinfällig. Vom sterischen Standpunkt aus betrachtet sollte das $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Ion eher beständiger sein als der hexakoordinierte Neutralkomplex $\text{SiCl}_4 \cdot 2\text{py}$, da das Pyridin-Molekül ein größerer Ligand ist als das Chlorid-Ion.

Dennoch sind bislang alle Versuche erfolglos geblieben, das $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Anion nachzuweisen oder gar ein Salz davon zu isolieren. Wenn ein großer Überschuß einer konzentrierten Lösung von NEt_4Cl in Nitromethan mit SiCl_4 umgesetzt wird, treten im Raman- und IR-Spektrum der resultierenden Lösung allerdings neue Banden auf, die gut mit den nach der Beziehung

$$v(\text{SiCl}_5^-) = \frac{v(\text{SiCl}_4)}{v(\text{PCl}_4^+)} \cdot v(\text{PCl}_5) \quad \text{für } [\text{SiCl}_5]^- \text{ berechneten}$$

Übereinstimmen (108). $[\text{NEt}_4][\text{SiCl}_5]$ oder ein anderes Salz dieses Anions ließ sich aber ebenfalls nicht isolieren. Beim Abkühlen oder Einengen der Lösung wurde nur wieder festes NEt_4Cl erhalten.

In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob instabiles $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ durch Bildung eines schwerlöslichen Salzes mit geeigneten Kationen möglicherweise stabilisiert werden kann. Dazu wurde SiCl_4 mit den entsprechenden Chloriden umgesetzt, nämlich mit NEt_4Cl , NMe_4Cl , $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ und mit Guanidinhydrochlorid, $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]\text{Cl}$. Im einzelnen wurden folgende Ansätze durchgeführt:

1.) $2 \text{NEt}_4\text{Cl} + \text{SiCl}_4$

a) Eine konzentrierte Lösung in Methylenchlorid wurde nach 12stündigem Stehen bei Raumtemperatur zur Kristallisation auf 0°C abgekühlt. Die Reaktionsbedingungen ähneln denen der er¹folgreichen $[\text{NEt}_4][\text{PCl}_6]$ -Synthese (106).

b) Eine konzentrierte Lösung in Acetonitril wurde 1 Stunde unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen auf 0°C bildeten sich Kristalle.

2.) $2 \text{NMe}_4\text{Cl} + \text{SiCl}_4$

Eine Suspension in Acetonitril wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

3.) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2 + \text{SiCl}_4$

a) Eine Suspension in Chloroform wurde bei Raumtemperatur gerührt.

b) Eine Suspension in Acetonitril wurde bei Raumtemperatur gerührt.

c) Eine Suspension in Acetonitril wurde 16 Stunden unter Rückfluß gekocht.

4.) $2 [(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]\text{Cl} + \text{SiCl}_4$

Eine Suspension in Acetonitril wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt.

Die festen Produkte wurden jeweils durch IR-Spektren, Röntgen-Pulveraufnahmen und analytisch untersucht. Sie waren wie die eingesetzten Chloridsalze gut wasserlöslich und verglühten bei Erhitzen ohne festen Rückstand. Sie enthielten also kein Silicium. Die Röntgen-Pulverdiagramme der Produkte

einiger Umsetzungen mit NEt_4Cl , $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ und $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]\text{Cl}$ unterschieden sich von denen der eingesetzten Chloride. Das kommt aber lediglich von der Bildung einer anderen Modifikation der Ausgangssalze, die bei Vergleichsansätzen ohne SiCl_4 genauso beobachtet wird. Aufgrund theoretischer Überlegungen wurde die Lage der Normalschwingungen des $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Ions vorhergesagt (109). Die SiCl -Valenzschwingung ist bei 414 cm^{-1} zu erwarten, die ClSiCl -Deformationsschwingung soll bei 273 cm^{-1} liegen. Die IR-Spektren der Produkte glichen aber exakt denen der eingesetzten Chloridsalze. Es waren keine zusätzlichen Banden in den fraglichen Bereichen zu entdecken und auch nicht bei 550 , 395 , 271 und 250 cm^{-1} , wie in der vermutlich $[\text{SiCl}_5]^-$ -haltigen Nitromethan-Lösung (108). Die Untersuchung der isolierten festen Produkte bei allen Umsetzungen zeigte also eindeutig, daß immer nur das eingesetzte Chloridsalz zurückgewonnen wurde. Durch keines der verwendeten Kationen konnte $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ (oder auch $[\text{SiCl}_5]^-$) als Salz stabilisiert werden.

Ein möglicher Grund für das Scheitern ist, daß die Gleichgewichtskonzentration von $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ in Lösung zu gering ist.



Das $[\text{NEt}_4]^+$ -Kation, dessen Chlorid als einziges in den gewählten organischen Lösungsmitteln gut löslich ist, ist vermutlich nach den Regeln von Basolo (1) zu groß für die Bildung eines schwerlöslichen Salzes $[\text{NEt}_4]_2[\text{SiCl}_6]$. Die hinsichtlich ihrer Größe vermutlich besser zur Stabilisierung des $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Anions geeigneten Kationen $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ und $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{C}]^+$ ergeben bereits mit Cl^- -Ionen Salze, die zumindest in den gewählten organischen Lösungsmitteln recht schwer löslich sind. So ist die Konzentration dieser Kationen in der Lösung selbst zu klein, um eine mögliche geringe $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Gleichgewichtskonzentration aus der Lösung abzufangen, auch für den Fall, daß diese Kationen schwerlösliche $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Salze ergäben.

4.6. Zusammenfassung und Diskussion

Die Reihe der gesicherten oder postulierten hexakoordinierten Silicat-Anionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ (X^- = negativ geladener ein-zähniger Ligand) konnte in der vorliegenden Arbeit um zwei gut charakterisierte Glieder erweitert werden. Zu $[\text{SiF}_6]^{2-}$, $[\text{Si}(\text{CH}_3\text{COO})_6]^{2-}$, $[\text{Si}\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}_6]^{2-}$ sowie eventuell $[\text{Si}(\text{OEt})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{OH})_6]^{2-}$ (siehe Abschnitt 4.1.), gesellen sich die Anionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$, von denen Salze quar-tärer Ammoniumionen isoliert und eingehend untersucht wurden. Dagegen konnte $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ allenfalls als Bestandteil eines Produktgemisches in Form von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ erhalten werden. Völlig erfolglos blieben Syntheseveruche von $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Salzen.

Es fällt auf, daß in allen nunmehr bekannten Silicat-Anionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ die Liganden über eines der drei elektro-negativsten Elemente des Periodensystems koordiniert sind, über Fluor (4.10), Sauerstoff (3.50) oder Stickstoff (3.07), während entsprechende Versuche beim vierten Element dieser Reihe, dem Chlor (2.83), scheiterten (Elektronegativitätswerte in Klammern nach (40e)).

Nach dem Konzept von Pearson (59) sollte die harte Lewis-Säure Si^{4+} besonders stabile Verbindungen mit harten Lewis-Basen bilden. Es gilt folgende Reihenfolge der Härte von Lewis-Basen bezüglich ihrer Donoratome (40f):

$\text{F} > \text{O} \gg \text{N}, \text{Cl} > \text{Br}, \text{H} > \text{S}, \text{C} > \text{I}, \text{Se} > \text{P}, \text{Te}$ usw.

Die Donoratome in den Komplexen $[\text{SiX}_6]^{2-}$, F, O und N, sind wiederum die härtesten Lewis-Basen. Allerdings ist Chlor in dieser Hinsicht auf eine Stufe mit Stickstoff zu stellen. Sterische Gründe gegen eine Existenz von $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ konnten entkräftet werden. Der Ligand Cl^- ist zwar ein größerer Donor als Atome aus der 1. Achterperiode, bildet aber mit dem gegen-über Silicium kleineren Zentralatom Phosphor den Hexachloro-Komplex $[\text{PCl}_6]^-$ (106). Vielleicht wurde nur noch kein geeig-netes Kation zur Stabilisierung von $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ gefunden.

Die Schwierigkeiten bei der Isolierung eines reinen $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Salzes haben ihre Ursache unter Umständen darin, daß sowohl das Stickstoff- als auch das Sauerstoff-Ende des NCO-Liganden harte Lewis-Basen sind, die mit Si^{4+} stabile

hexakoordinierte Komplexanionen ergeben könnten. Möglicherweise liegt in Lösung ein Gemisch aus den Isomeren $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{OCN})_6]^{2-}$ und eventuell auch von $[\text{Si}(\text{NCO})_{6-n}(\text{OCN})_n]^{2-}$ ($n = 1 - 5$) vor, aus dem nur schwer ein isomerenreines Salz kristallisiert. Das vergleichbare Element Phosphor bildet jedenfalls je nach Synthesemethode die Ionen $[\text{P}(\text{NCO})_6]^-$ und $[\text{P}(\text{OCN})_6]^-$, die nur in Lösung ^{31}P -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnten und sich leicht zersetzen (93). Die beobachtete Tendenz zur Bildung von Cyanursäure-Derivaten (94) mag ein weiterer Grund dafür sein, daß $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ schwer zu stabilisieren ist.

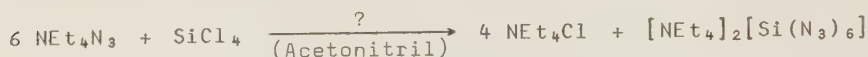
Zuletzt soll die Frage diskutiert werden, ob noch weitere, in dieser Arbeit nicht untersuchte Liganden X^- in Frage kommen, die Komplexe des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ bilden könnten. Die Halogenid-Ionen Br^- und I^- scheiden aufgrund der vorangegangenen Überlegungen aus.

Ein Pseudohalogenid-Anion, das große Verbreitung als Komplexligand hat, ist das Cyanid-Anion CN^- . Trotz seiner Ähnlichkeit mit den Liganden NCO^- , NCS^- , NCSe^- , NCTe^- oder $\{\text{NCCr}(\text{CO})_5\}^-$ bildet freies CN^- nur Cyanokomplexe $\text{M}-\text{C}\equiv\text{N}$ oder es fungiert als Brückenligand $\text{M}'-\text{N}\equiv\text{C}-\text{M}$ (60, 110). Isocyanokomplexe sind instabil, vermutlich weil in der Formel $\text{M}-\overset{+}{\text{N}}\equiv\overset{-}{\text{C}}\text{I}$ die ungünstige negative Ladung nur unter Verlust des Elektronenoktetts vom Kohlenstoffatom zum Stickstoffatom verschoben werden kann:

$\text{M}-\bar{\text{N}}=\text{CI}$. Insofern ist die Existenz eines Hexaisocyanosilicat-Anions $[\text{Si}(\text{NC})_6]^{2-}$ sehr unwahrscheinlich. Ein Hexacyanosilicat-Anion $[\text{Si}(\text{CN})_6]^{2-}$ ist auch unwahrscheinlich, weil hier das Donoratom Kohlenstoff keine harte Lewis-Base ist.

Wesentlich wahrscheinlicher erscheint dagegen die Bildung eines hexakoordinierten Siliciumkomplexes mit dem Pseudohalogenid-Anion Azid, N_3^- . Hexaazido-Komplexe vergleichbarer Hauptgruppenelemente sind bekannt. Es wurden bereits mehrere $[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Salze beschrieben (96b, 111, 112), nämlich mit den Kationen Na^+ , $[\text{NMe}_4]^+$, $[\text{NEt}_4]^+$, $[\text{AsPh}_4]^+$ und $[\text{PPh}_4]^+$. Von $[\text{PPh}_4]_2[\text{Sn}(\text{N}_3)_6]$ wurde auch eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (112). Vierwertiges Blei ergibt ein Hexaazidoplumbat, das in Form seines Salzes $[\text{AsPh}_4]_2[\text{Pb}(\text{N}_3)_6]$ (111) isoliert wurde. Hexaazido-Komplexe bildet auch Phosphor, das Nachbarelement

des Siliciums. Davon kennt man folgende Salze: $[\text{PPh}_4][\text{P}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{AsPh}_4][\text{P}(\text{N}_3)_6]$ (113) sowie $\text{Na}[\text{P}(\text{N}_3)_6]$, $[\text{NMe}_4][\text{P}(\text{N}_3)_6]$ und $[\text{NEt}_4][\text{P}(\text{N}_3)_6]$ (114). Azidokomplexe sind in der Regel umso stabiler, je größer das Kation ist. Alkalisalze sind vielfach äußerst explosiv, quartäre Ammoniumsalze dagegen meist etwas ungefährlicher (60, 111). Bei einem Syntheseversuch des $[\text{Si}(\text{N}_3)_6]^{2-}$ -Anions geht man besser nicht vom hochexplosiven $\text{Si}(\text{N}_3)_4$ (115) aus, sondern man versucht eine Direktsynthese aus NEt_4N_3 (116) und SiCl_4 :



5. Experimenteller Teil

5.1. Allgemeine Arbeitstechnik

5.1.1. Vorbehandlung der Ausgangsverbindungen

Soweit erhältlich wurden Ausgangsverbindungen über den Handel bezogen, dort vorrätige Verbindungen auch über die Chemikalienausgaben der Institute für Anorganische bzw. Organische Chemie der Universität München.

Dimethylsulfat wurde vor Gebrauch im Vakuum destilliert (117a). Feste Ausgangsverbindungen für Umsetzungen unter Feuchtigkeitsausschluß wurden unter Verwendung der im Arbeitskreis üblichen Trockenpistolen und eines dazugehörigen Ofens (Daglef Patz KG, Wankendorf; Maximaltemperatur 160 °C) im Vakuum über geeigneten Trocknungsmitteln getrocknet. Je nach Temperaturempfindlichkeit und Flüchtigkeit der Verbindungen betrug die Trocknungstemperatur 50 - 150 °C. Besondere Reinigungsmethoden käuflicher Ausgangsverbindungen sind bei den einzelnen Synthesevorschriften angegeben.

Bei den Synthesen der $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ -, $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ - und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze komplexer Anionen wurden die wäßrigen bzw. methanolischen Lösungen der Ausgangsverbindungen filtriert, um besonders reine und gut kristalline Produkte zu erhalten.

5.1.2. Lösungsmittel

Die verwendeten organischen Lösungsmittel wurden soweit nötig absolutiert. Es waren dies Methanol, Ethanol, Diethylether, Aceton, Acetonitril, Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Toluol und Benzol. Die Reinigung und Trocknung geschah nach Literaturmethoden (117a, 118). Bei der Auswahl der geeignetsten Methode war eine Serie von Untersuchungen von D. R. Burfield (119, 120) sehr hilfreich, in der für eine Reihe von Lösungsmitteln die Wirksamkeit verschiedener Trocknungsmittel gegenübergestellt wird. Vorräte an absolutierten Lösungsmitteln wurden in Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre und geschützt vor Sonnenlicht aufbewahrt. In den meisten Fällen empfahl sich der

Zusatz eines geeigneten Molekularsiebs ($3 \text{ \AA}$ oder $4 \text{ \AA}$), das bei 350°C im Vakuum aktiviert und von Staubanteilen befreit worden war, zu den getrockneten Flüssigkeiten (118).

5.1.3. Schutzgas

Als Schutzgas diente nachgereinigter Stickstoff der Firma Linde, in einigen Fällen auch Argon. Die Inertgase wurden vor der Verwendung in Trockenrohren nacheinander durch CaCl_2 , KOH und Sicapent mit Indikator (P_2O_5 mit Trägermaterial, Firma Merck) geleitet.

5.1.4. Arbeiten unter Feuchtigkeits- und Luftausschluß

Peinlichster Feuchtigkeitsausschluß war insbesondere bei allen Arbeiten und Synthesen mit Siliciumverbindungen notwendig. Dazu mußten nicht nur alle Reagenzien und Lösungsmittel sorgfältig getrocknet werden, sondern auch die verwendeten Geräte. Alle Prozeduren wurden unter trockener Inertgasatmosphäre durchgeführt. Dabei bewährte sich die Verwendung von Schlenk-Glasgeräten mit Normschliffen. Reaktionsapparaturen (Schlenkolben, Rückflußkühler, Tropftrichter) wurden zweimal im Ölpumpenvakuum mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt. Nach dem Abkühlen wurden sie mit Schutzgas geflutet und unter schwachem Gasstrom beschickt. Kleinere Mengen flüssiger Edukte und Lösungsmittel wurden mittels Polyethylenspritzen mit Edelstahlkanülen gehandhabt. Größere Flüssigkeitsmengen wurden mit Glaspipetten umgefüllt, die im Trockenschrank ausgeheizt und im Stickstoffstrom abgekühlt wurden. Während der Reaktion verhinderte ein Überdruckventil mit Quecksilberfüllung auf der sonst geschlossenen Apparatur das Eindringen von Feuchtigkeit. Die Verwendung ausgeheizter Schlenkfritten erlaubte auch beim Abfiltrieren fester Produkte das Aufrechterhalten der Inertgasatmosphäre. Die Produkte wurden noch in der Fritte im Hochvakuum getrocknet und zur Aufbewahrung in Schlenkrohre umgefüllt, die wie üblich ausgeheizt waren. Lagerung unter trockener Stickstoffatmosphäre bei 8°C im Kühlschranks und Lichtausschluß war insbesondere bei den Siliciumverbindungen zur Verlängerung der Haltbarkeit angezeigt.

5.2. Untersuchung der dargestellten Verbindungen

5.2.1. Schmelzpunkte

Schmelzpunkte wurden in zugeschmolzenen Röhrchen bestimmt. Mit der verwendeten elektrisch beheizten Apparatur ließen sich Schmelzpunkte bis 360°C bestimmen. Die meisten der untersuchten Komplexsalze verkohlten innerhalb eines weiten Temperaturintervalls, ohne zu schmelzen. In diesen Fällen konnte kein Schmelz- oder Zersetzungspunkt angegeben werden. Die aufgeführten Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

5.2.2. Qualitative Nachweise

Nachweise auf bestimmte Elemente oder Ionen wurden nach den klassischen Methoden der qualitativen Analyse geführt (26). Besonders wichtig waren im Rahmen der vorliegenden Arbeit folgende Nachweise:

Alkalielemente Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ : Durch Flammenfärbung.

K^+ : Als schwerlösliches $\text{K}[\text{BPh}_4]$ (insbesondere zum Nachweis auf K^+ -Freiheit bei Präparaten über Kationenaustauscher bei Austausch von K^+ gegen Li^+ , Na^+ oder H^+ ; siehe Abschnitt 5.3.1.).

Cl^- : 1.) Als weißes schwerlösliches AgCl , das sich in Ammoniak als $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ löst.

2.) Bei Gegenwart organischer Kationen auch Beilstein-Probe (117b).

I^- : 1.) Als gelbes schwerlösliches AgI , das sich in Ammoniak nicht auflöst.

2.) Als mit violetter Farbe in Chloroform lösliches I_2 nach Oxidation mit Chlorwasser.

SCN^- : 1.) Als weißes schwerlösliches AgSCN , das sich in Ammoniak löst.

2.) Als rotes lösliches $\text{Fe}(\text{NCS})_3$.

SO_4^{2-} : Als weißes schwerlösliches BaSO_4 .

Se (in SeCN^-): 1.) Als rotes Se nach Ansäuern (121).

2.) Durch bläuliche Flammenfärbung und Geruch nach Rettich beim Verbrennen.

Si : Als weißes schwerlösliches SiO_2 beim Verglühen auf der Magnesiarinne. Bei allen Syntheseversuchen siliciumhaltiger Verbindungen war außer Si kein Element anwesend, das zu einem festen schwerlöslichen Rückstand verbrennt.

5.2.3. Quantitative Analysen

CH-, N- und S-Analysen wurden im Mikrolabor des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Cl^- , I^- und SCN^- wurden gravimetrisch als AgCl , AgI bzw. AgSCN bestimmt (122a). Für die SCN^- -Analysen der $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Salze mußten die Proben zunächst in geeigneter Weise in Lösung gebracht und vorbereitet werden. Die feinpulvrige eingewogene Substanz wird in einem 100 ml-Becherglas mit 25 ml 2 n Ammoniak versetzt und nach Abdecken mit einem Uhrglas 3 Stunden bei 70°C gerührt. Die erkaltete Lösung wird mit chloridfreier 2 n Salpetersäure neutralisiert und auf 60 ml verdünnt. Nach Stehen über Nacht wird zur Abtrennung ausgefallener Kieselsäure über einen Porzellan-Filtrertiegel A 1 abgesaugt und portionsweise mit insgesamt 40 ml Wasser nachgewaschen. Nach quantitativer Überführung des Filtrats in ein 400 ml-Becherglas verfährt man weiter nach der üblichen Analysenvorschrift.

SO_4^{2-} wurde gravimetrisch als BaSO_4 bestimmt (122b). MeSO_4^- -Anionen mußten vor der Fällung im Sauren hydrolysiert werden. Dazu wurde die eingewogene Substanz (in einem 400 ml-Becherglas) in 75 ml Wasser gelöst, mit 25 ml 2 n Salzsäure angesäuert und 10 Stunden bis fast zum Sieden erhitzt. Nach Einstellen eines pH-Wertes von 2 - 2,5 mit 2 n Ammoniak und weiterem Verdünnen auf 300 ml verfährt man nach der üblichen Literaturvorschrift.

Si wurde gravimetrisch als SiO_2 bestimmt (122c). 200 - 400 mg Substanz werden in einem ausgeglühten Platintiegel eingewogen. Die Probe wird zweimal jeweils mit 5 ml silicatifreiem konzentriertem Ammoniak versetzt und im Quarzsandbad abgeraucht. Anschließend wird zweimal mit je 0,5 ml konzentrierter Schwefelsäure abgeraucht und dann im Simon-Müller-Ofen bei 1000°C bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Fe wurde komplexometrisch mit EDTA-Lösung und 5-Sulfosalicylsäure als Indikator bestimmt (123). Salze komplexer Eisen-cyanide werden zur Zerstörung des organischen Kations und des Cyanids in einem großen Porzellantiegel im offenen Simon-Müller-Ofen langsam hochgeheizt bis die Rauchentwicklung wieder aufhört. Der Rückstand im Tiegel wird nach dem Abkühlen mit konzentrierter Salpetersäure versetzt und unter gelindem Erwärmen so lange gerührt, bis alles vollständig gelöst ist. Nach entsprechender Verdünnung und pH-Einstellung auf 2,5 mit Natronlauge wird nach Vorschrift titriert.

5.2.4. Bestimmung des Kristallwassergehalts

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit synthetisierten neuen [Urotropin·Me]⁺-, [Urotropin·2Me]²⁺- und [DABCO·2Me]²⁺-Salze komplexer Anionen kristallisierten aus wäßriger Lösung oft mit Kristallwasser aus, das in einigen Fällen unter entsprechenden Trocknungsbedingungen teilweise oder vollständig und reversibel abgegeben wurde.

Bei einigermaßen stabilen Hydratstufen war die einfachste und vielfach bereits eindeutige Methode zur Bestimmung des Kristallwassergehalts die quantitative Elementaranalyse.

In den Fällen, in denen gute Einkristalle erhalten wurden, war eine Kristallwasserbestimmung auch auf röntgenographischem Wege aus den genauen Gitterkonstanten und einer exakten experimentellen Dichtebestimmung möglich. Wie in Abschnitt 5.2.7.4. im Detail dargelegt, kann man aus den bekannten Größen V (= Volumen der Elementarzelle), d_{exp} (= experimentell bestimmte Dichte) und Z (= Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle)

die Formelmasse M berechnen (siehe S. 113):
$$M = \frac{d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_A}{Z}.$$

Ihre Differenz zur berechneten molaren Masse der wasserfreien Verbindung entspricht dem Kristallwassergehalt.

Einige der untersuchten Salze kristallisierten mit recht hohem Kristallwassergehalt aus und gaben diesen bei mehr oder minder scharfem Trocknen (größtenteils) ab. Beispiele sind:

1.) [Urotropin·Me]₂Cs[M(CN)₆]·4 H₂O: Es verliert über P₂O₅ 3 Moleküle Kristallwasser.

- 2.) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$: Es verliert über P_2O_5 sein Kristallwasser fast vollständig.
- 3.) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 9 - 10 \text{H}_2\text{O}$: Es verwittert bereits bei Raumtemperatur an Luft und verliert über P_2O_5 sein Kristallwasser vollständig.

Feingepulverte Proben dieser Salze wurden vor und nach dem Trocknen auf der Analysenwaage genau gewogen. Trocknung und Wägung wurden, nötigenfalls mehrmals, bis zur Gewichtskonstanz wiederholt. Zur Überprüfung der Reversibilität ließ man danach die Proben wieder bis zur Gewichtskonstanz an Luft stehen. Es reicht in diesen Fällen aus, eine der beiden Hydratstufen analytisch und röntgenographisch eindeutig zu definieren. Der Kristallwassergehalt der anderen Hydratstufe kann dann in einfacher Weise aus dem Trocknungsverlust errechnet werden.

Wie im folgenden Abschnitt näher ausgeführt wird, hat die IR-Spektroskopie zur Bestimmung des Kristallwassergehalts nur bedingten qualitativen Nutzen. Als quantitative Methode ist sie ungeeignet.

5.2.5. IR-Spektroskopie

Zur Aufnahme der IR-Spektren diente ein Perkin-Elmer 325 Infrarot-Gitterspektrometer. Mit wenigen Ausnahmen wurden die untersuchten Substanzen als KBr-Preßlinge vermessen. Das Gerät erlaubt Messungen im Bereich der Wellenzahlen $4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$. Wegen der unterhalb von 300 cm^{-1} einsetzenden kräftigen Eigenabsorption des KBr können im Meßbereich $300 - 200 \text{ cm}^{-1}$ nur sehr starke Substanzbanden noch einwandfrei beobachtet werden. Zur Bezeichnung der Art und der Intensität der IR-Banden werden folgende Abkürzungen verwendet: ν = Valenzschwingung, δ = Deformationsschwingung, s = stark, m = mittel, w = schwach, v = sehr, b = breit, sh = Schulter. Die Werte in den Tabellen verstehen sich in cm^{-1} .

Die Lage der IR-Banden eines bestimmten Ions in verschiedenen Salzen ist häufig nur geringfügig abhängig vom jeweiligen Gegenion, d. h. ein bestimmtes Bandenmuster ist charakteristisch für das entsprechende Ion. Bei den Synthesen neuer Salze bekannter Ionen machte man sich das in der vorliegenden Arbeit

zunutze, um die betreffenden Ionen IR-spektroskopisch nachzuweisen.

Bei den quartären Ammoniumkationen $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$, $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$, $[\text{NEt}_4]^+$ und $[\text{NMe}_4]^+$ wurden zu Vergleichszwecken Spektren der Halogenide aufgenommen, da hier keine Anionen-Banden stören.

In gleicher Weise dienten für die bekannten Komplexanionen Spektren der Alkalisalze als Vergleich, oder es wurde auf Daten aus der Literatur zurückgegriffen.

Bei den Synthesen und Syntheseversuchen der Salze $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{M}(\text{CN})_6]$ wurde der Nachweis, ob NH_4^+ eingebaut wurde, IR-spektroskopisch geführt. Im Spektrum des Ammonium-Ions treten sehr starke und breite Banden bei $3300 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ und bei $\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ auf.

Kristallwasser macht sich im IR-Spektrum durch eine breite und je nach Menge mitunter recht starke Bande bei $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ mit Maximum bei etwa 3450 cm^{-1} und eine etwas schwächere Bande bei $1640 - 1615 \text{ cm}^{-1}$ bemerkbar. Da in KBr-Preßlingen häufig anwesende Wasserspuren ebenfalls eine breite Bande bei 3450 cm^{-1} zeigen, sind nur starke H_2O -Banden auch ein Beweis für die Anwesenheit von Kristallwasser. Die Menge an Kristallwasser kann aus dem IR-Spektrum allenfalls ganz grob abgeschätzt werden (124).

IR-Spektren wurden auch von den Salzen der in dieser Arbeit erstmals synthetisierten Anionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ angefertigt. Zu ihrer Interpretation wurden die nach Abzug der Kationen-Banden verbleibenden Banden unter Berücksichtigung literaturbekannter Kriterien lokalisierten Schwingungen funktioneller Gruppen zugeordnet. Details hierzu befinden sich in den entsprechenden Kapiteln.

5.2.6. Dichtebestimmung

Dichten wurden experimentell nach der Schwebemethode (125) bestimmt. Die hierzu verwendeten Kristalle wurden unter dem Mikroskop sorgfältig ausgelesen. Dabei wurde besonders darauf geachtet, daß sie frei von Luft- oder Fremdkörpereinschlüssen waren und möglichst glatte und regelmäßige Oberflächen hatten. Vorzugsweise wurden Kristalle von 0.1 bis 2 mm Größe verwendet. Etwa 5 ausgelesene Kristalle wurden in ein 100 ml-Schlenkrohr mit einem Flüssigkeitsgemisch gegeben, dessen Zusammensetzung so gewählt und nötigenfalls so lange variiert wurde, daß die Kristalle gerade schwebten. Dabei wurde darauf geachtet, daß keine Luftbläschen an der Kristalloberfläche anhafteten. Wenn auch nach halbstündigem ruhigen Stehen noch keiner der Kristalle zu Boden gesunken war und möglichst auch kein einziger an die Flüssigkeitsoberfläche gestiegen war, wurde davon ausgegangen, daß der Schwebezustand mit genügender Genauigkeit eingestellt war. Im Zweifelsfall richtete man sich nach dem schwersten der Kristalle. Bei der Wahl der Bestandteile der Schwebeflüssigkeit war darauf zu achten, daß sich die Kristalle darin weder lösen noch zersetzen. Folgende Lösungsmittel wurden eingesetzt: Toluol ($d_4^{20} = 0.867$), Methylenchlorid ($d_4^{20} = 1.327$), Chloroform ($d_4^{20} = 1.483$), Tetrachlorkohlenstoff ($d_4^{20} = 1.594$) und 1,2-Dibromethan ($d_4^{20} = 2.179$). Im Normalfall wurde mit trockenen Lösungsmitteln gearbeitet. Einige Kristallwasserhaltige Salze verloren jedoch in absoluten Lösungsmitteln offensichtlich einen Teil ihres Wassers. Deshalb mußten bei der Dichtebestimmung der Salze $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ mit Wasser gesättigte Lösungsmittel für die Schwebeflüssigkeit verwendet werden. Das Prinzip der Schwebemethode beruht darauf, daß bei Erreichen des Schwebezustands die Dichte des Flüssigkeitsgemisches genau der Dichte der Substanz entspricht. Die Dichte der Schwebeflüssigkeit wurde mit einem 50 ml-Pyknometer bestimmt. Um eine Änderung der Zusammensetzung des Flüssigkeitsgemisches aufgrund der verschiedenen Flüchtigkeit der Komponenten zu vermeiden, wird bei der Einstellung des Schwebezustandes im geschlossenen Schlenkrohr gearbeitet. Das Umfüllen ins Pyknometer und die anschließende Wägung haben möglichst rasch zu erfolgen.

5.2.7. Röntgenmethoden

In diesem Abschnitt soll kurz skizziert werden, wie in der vorliegenden Arbeit vorgegangen wurde, um anhand von Röntgenaufnahmen Kristalldaten, insbesondere exakte Gitterkonstanten einer Substanz zu bestimmen, selbst für den kompliziertesten aller Fälle, das triklinische Kristallsystem. Bezüglich einer ausführlicheren Abhandlung dieser Methoden muß auf die entsprechenden Kapitel in Fachbüchern (10, 126 - 128) verwiesen werden.

5.2.7.1. Pulveraufnahmen

5.2.7.1.1. Debye-Scherrer-Aufnahmen

Röntgen-Pulveraufnahmen nach Debye-Scherrer wurden routinemäßig von allen festen Reaktionsprodukten angefertigt. Zur Beurteilung des Umsetzungsgrades wurden zu Vergleichszwecken auch von allen festen Ausgangsverbindungen entsprechende Aufnahmen durchgeführt. Hierzu wurden die fein pulverisierten Substanzen in Mark-Röhrchen aus Lindemann-Glas eingeschmolzen. Für gewöhnlich wurden Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 0.3 mm verwendet. Die Aufnahmen wurden ausschließlich in Debye-Scherrer-Präzisionskameras von 114.59 mm Durchmesser ($\hat{=}$ 360 mm Umfang) angefertigt. Zur Untersuchung der eisen- und cobalthaltigen Substanzen wurde FeK_{α} -Strahlung ($\lambda = 193.73 \text{ pm}$) gewählt, bei den übrigen Proben teilweise auch CuK_{α} -Strahlung ($\lambda = 154.18 \text{ pm}$).

Im Anhang dieser Arbeit sind die Daten der vollständig ausgewerteten Debye-Scherrer-Aufnahmen tabellarisch zusammengestellt. Die Tabellen enthalten Angaben über die verwendete Röntgenstrahlung, die gemessenen 4θ -Werte, die daraus berechneten Größen $\sin^2\theta$ und d , die Millerschen Indizes h , k und l und die visuell abgeschätzten relativen Intensitäten I der beobachteten Reflexe. Bei der stärksten Linie wurde I gleich 100 gesetzt. Sind in einer Tabelle bei bestimmten Reflexen keine Millerschen Indizes angegeben, so bedeutet das nicht, daß keine passenden hkl -Werte gefunden wurden, sondern vielmehr, daß keine eindeutige Entscheidung zwischen mehreren Möglichkeiten getroffen werden konnte.

5.2.7.1.2. Guinier-Aufnahmen

Das Guinier-Verfahren benutzt im Gegensatz zum Debye-Scherrer-Verfahren streng monochromatische Röntgenstrahlung. Durch einen Kristallmonochromator lassen sich spektrale Verunreinigungen beseitigen, die K_{α_1} - und die K_{α_2} -Strahlung kann voneinander getrennt werden. Durch lange Belichtungszeiten können auch sehr schwache Reflexe noch sichtbar gemacht werden. Bei optimaler Teilchengröße des Präparats ist die Linienschärfe sehr hoch, so daß knapp nebeneinanderliegende Interferenzen noch bis zu einem Abstand von wenigen Winkelminuten aufgelöst werden.

Die Präparierung der Proben erfolgte auf Mylar-Folien, die hauchdünn mit Siliconfett bestrichen waren. Zur exakten Auswertung der Aufnahmen wurde den Substanzen eine Eichsubstanz (Si) genau bekannter Gitterkonstante als innerer Standard beigemischt. Als Strahlung stand nur CuK_{α_1} ($\lambda = 154.051 \text{ pm}$) zur Verfügung, was bei cobalt- und eisenhaltigen Proben wegen der Anregung der Eigenstrahlung dieser Elemente zu einer störenden Untergrundschwärzung führte. Deshalb wurden nur bei wenigen der neuen Salze des $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und des $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Anions, jedoch bei allen Salzen der neuen hexakoordinierten Silicat-Anionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ Guinier-Aufnahmen angefertigt. Wegen der größeren Zahl und Genauigkeit der Linien erlauben sie eine deutlich präzisere Bestimmung der Gitterkonstanten als die Debye-Scherrer-Aufnahmen.

Die 2 θ -Werte in den Tabellen mit den Daten der Guinier-Aufnahmen im Anhang sind bereits anhand der Siliciumeichlinien rechnerisch korrigiert. Die relativen Intensitäten I der beobachteten Reflexe wurden visuell abgeschätzt, wobei dem jeweils stärksten Reflex $I = 10$ zugeordnet wurde. Fehlende hkl -Angaben in den Tabellen bedeuten, daß keine eindeutige Entscheidung zwischen mehreren Möglichkeiten getroffen werden konnte.

5.2.7.2. Einkristallaufnahmen

Möglichst fehlerfreie Einkristalle mit einer Kantenlänge von 0.1 mm bis 1 mm wurden auf dünne Mark-Röhrchen geklebt. Dabei erwies sich "UHU plus schnellfest 2-Komponenten-Kleber" mit einer Verarbeitungszeit von 5 Minuten als am geeignetsten. Wurden 2 isotype Verbindungen röntgenographisch untersucht, so konnte bei einer auf Einkristallaufnahmen verzichtet werden. Das war der Fall bei Salzen der Anionen $[M(CN)_6]^{3-}$ ($M = Fe$ oder Co) und $[Si(NCX)_6]^{2-}$ ($X = S$ oder Se). Die meisten Salze waren so stabil, daß die Aufnahmen an Luft durchgeführt werden konnten. Nur wenn die Gefahr des Kristallwasserverlustes bestand, wurden die Kristalle mit Plastik-Spray überzogen. Alle Einkristallaufnahmen wurden in Kameras von 57.3 mm Durchmesser mit CuK_{α} -Strahlung angefertigt.

Von den untersuchten Einkristallen wurden Drehkristallaufnahmen sowie Weißenbergaufnahmen sowohl des Äquators als auch höherer Schichtlinien (nach dem Äqui-Inklinationsverfahren) gemacht. In aller Regel wurden bei jeder untersuchten Verbindung nur von einem Kristall bei Drehung um eine Achse Aufnahmen angefertigt. Diese Drehachse wird (vorläufig) als c-Achse bezeichnet. Bei den rechtwinkligen und dem hexagonalen Kristallsystem können die Gitterkonstanten in relativ einfacher Weise aus den Einkristallaufnahmen ermittelt werden. Im triklinen Fall läßt sich aus der Drehkristallaufnahme nur die Gitterkonstante c bestimmen. Aus Weißenbergaufnahmen des Äquators und mindestens einer höheren Schichtlinie erhält man weitere Gitterkonstanten im realen oder reziproken Gitter. Nunmehr sind folgende Gitterkonstanten bekannt:

	Aus Drehkristall- aufnahmen	Aus Weißenberg- Äquator	Aus Weißenberg, 1-te Schicht
Reales Gitter	c		a, b
Reziprokes Gitter		a^*, b^*, c^*	

Die fehlenden Konstanten des realen Gitters, a , b und γ , lassen sich daraus nach folgenden Beziehungen errechnen:

$$a = \frac{1}{|a^*| \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*}; \quad b = \frac{1}{|b^*| \cdot \sin \alpha \cdot \sin \gamma^*};$$

$$\cos \gamma = \cos \alpha \cdot \cos \beta - \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \cos \gamma^*;$$

Für das Volumen der Elementarzelle, V , gilt:

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot \sin \alpha \cdot \sin \beta \cdot \sin \gamma^*.$$

Im monoklinen Fall ($\alpha = \gamma = 90^\circ$; $\alpha^* = \gamma^* = 90^\circ$) vereinfacht sich dieses Verfahren entsprechend.

Hat man eine triklinen Zelle aufgestellt, so muß man überprüfen, ob es sich um die "reduzierte Zelle" handelt. Diese ist definiert als diejenige Zelle mit den 3 kürzesten nicht koplanaren Translationen des Gitters als Achsen. Zur Überprüfung berechnet man die Länge aller Diagonalen und Raumdiagonalen der Zelle. Diagonalen müssen länger sein als die beiden Achsen, die die betreffende Fläche begrenzen. Raumdiagonalen müssen länger sein als jede der drei Achsen. Ist dies nicht der Fall, so ersetzt man die zu lange Achse durch die entsprechende kürzere (Raum)diagonale. Eine zweite Regel verlangt, die Achsen der reduzierten Zelle so zu bezeichnen, daß hinsichtlich ihrer Länge die Reihenfolge $c < a < b$ gilt. Nötigenfalls benennt man die Achsen (und die zugehörigen Winkel!) um. Eine dritte Regel besagt, daß die Achsrichtung so gewählt wird, daß die Winkel α und β stumpf sind. γ kann stumpf oder spitz sein. Ist diese Regel noch nicht erfüllt, so ersetzt man zwei Winkel durch ihre Komplementärwinkel zu 180° .

Im monoklinen Fall beschränkt sich das nachträgliche Umordnen der Gitterkonstanten auf die Regeln $c < a$ und $\beta > 90^\circ$, im orthorhombischen Fall auf die Regel $c < a < b$.

Ein eventuell nötiges Umrechnen in die reduzierte Zelle und Umordnen der Gitterkonstanten geschieht sinnvollerweise erst nach einer Präzisionsbestimmung der Gitterkonstanten aus Pulveraufnahmen. Das Vorgehen bei der Verfeinerung der Achsen und Winkel wird im nächsten Kapitel beschrieben.

ie aus den Weissenbergaufnahmen ersichtlichen Auslöschungen

erlauben die Bestimmung von Gittertyp und Symmetrieelementen, jedoch nicht immer eine eindeutige Raumgruppenbestimmung.

5.2.7.3. Rechner und Programme

Zur Auswertung und Berechnung von Pulveraufnahmen wurden die dem Arbeitskreis zur Verfügung stehenden Rechnerprogramme "PULVER" und "LAZY PULVERIX" (129) benutzt. Gerechnet wurde an CYBER-Rechenanlagen der Firma Control Data des Leibniz-Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften.

Das Programm "PULVER" bietet für alle Kristallsysteme die Möglichkeit, aus gegebenen Gitterkonstanten Linienlagen eines Pulverdiagramms zu berechnen. Näherungsweise bekannte Gitterkonstanten (aus Einkristallaufnahmen) werden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate verfeinert, wenn man die gemessenen Linienlagen mit ihren Indizes eingibt. Es ist auch möglich, nur näherungsweise bekannte Gitterkonstanten und nicht indizierte gemessene Reflexe einzugeben. Durch schrittweise Verfeinerung werden die Reflexe indiziert und genaue Gitterkonstanten berechnet. Dieses Verfahren führt aber insbesondere beim triklinen Kristallsystem und großen Achsen häufig zu Fehlindizierungen, da hier die berechneten Linienlagen so eng beisammenliegen, daß ohne Kenntnis der Intensität der Reflexe eine eindeutige Indizierung unmöglich ist. Das Programm kann zwar eingegebene Reflexionsbedingungen (Regeln für Nichtauslöschung) berücksichtigen, aber keine Reflexintensitäten. Deshalb wurde in der vorliegenden Arbeit, sofern von einer Substanz Einkristallaufnahmen vorhanden waren, das Programm "PULVER" wie folgt verwendet. Zunächst wurde aus den näherungsweise bestimmten Gitterkonstanten das theoretische Pulverdiagramm berechnet. Aus den indizierten Drehkristall- oder Weissenbergaufnahmen wurden die Intensitäten der einzelnen Reflexe visuell abgeschätzt, wobei die verschiedene Zahl der symmetrieäquivalenten Reflexe berücksichtigt wurde. Bei Einkristallen mit stark unterschiedlichen Kantenlängen und hohen Absorptionskoeffizienten wurde versucht, auch die unterschiedliche Absorption zu berücksichtigen. Das so mit Intensitäten versehene berechnete Pulverdiagramm wurde dann mit der beobachteten Pulveraufnahme verglichen. Alle so eindeutig indizierbaren gemessenen

Linienlagen wurden zur Berechnung verbesserter Gitterkonstanten verwendet. Da jetzt auch das berechnete Pulverdiagramm genauer mit dem beobachteten Übereinstimmt, können weitere Reflexe indiziert werden. Das Verfahren wird so oft wiederholt, bis möglichst viele Reflexe eindeutig indiziert sind. Die so verfeinerten Gitterkonstanten sind wesentlich exakter, als die aus Einkristallaufnahmen berechneten, besonders wenn Pulverdiagramme nach dem Guinier-Verfahren verwendet werden konnten.

Das Programm "PULVERIX" benötigt die Angabe der Raumgruppe und die Atomkoordinaten als zusätzliche Eingabedaten im Vergleich mit dem Programm "PULVER". ("LAZY" ist nur ein Vorprogramm zur Aufbereitung der Eingabedaten für "PULVERIX".) Dafür berechnet es ein theoretisches Pulverdiagramm mit Reflexintensitäten. "PULVERIX" konnte deshalb nur in den Fällen, in denen eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt wurde und die Atomkoordinaten bekannt waren, verwendet werden. Die Guinier-Aufnahmen von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ wurden so durch Vergleich mit den berechneten Pulverdiagrammen indiziert. Die Atomkoordinaten dieser Verbindungen wurden auch verwendet, um theoretische Pulverdiagramme mit näherungsweise richtigen Reflexintensitäten für die damit isotypen Salze $[\text{NEt}_4]_2[\text{Zr}(\text{NCS})_6]$, $[\text{NEt}_4]_2[\text{Hf}(\text{NCS})_6]$, $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ (tetragonale Modifikation) und $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ bzw. $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ zu berechnen. Die Übereinstimmung zwischen den so berechneten und den beobachteten Intensitätswerten ist trotz der ungenauen Atomkoordinaten recht gut. Wie auf Seite 38/39 beschrieben, wurde das Programm "PULVERIX" weiterhin bei der Aufstellung des näherungsweisen Strukturmodells für $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ verwendet.

5.2.7.4. Anzahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle

Große Bedeutung besitzt die Gleichung für die Dichte:

$$d = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}; \quad \begin{array}{l} M = \text{Formelmasse (g} \cdot \text{mol}^{-1}) \\ Z = \text{Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle} \\ V = \text{Volumen der Elementarzelle} \\ N_A = \text{Avogadrosche Konstante} = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \end{array}$$

Das Volumen V läßt sich mit den verfeinerten Gitterkonstanten sehr genau ermitteln. Bei guter Kristallqualität gelingt auch eine experimentelle Bestimmung der Dichte d_{exp} auf 0.01 g/cm^3 genau, also mit einem Fehler von weniger als 1 %. Aus den bekannten Größen errechnet man $M \cdot Z = d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_A$. Meist ist

auch die Formelmasse schon genau bekannt, so daß man die Anzahl der Formeleinheiten direkt berechnen kann: $Z = \frac{d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_A}{M}$.

Z muß eine kleine ganze Zahl sein. Kleinere Auf- oder Abrundungen, die nötig sind, werden von Fehlern in d_{exp} und V oder von Gitterdefekten hervorgerufen. Auch wenn, etwa wegen unbekannten Kristallwassergehalts, M zunächst nur ungenau bekannt ist, kann Z aus $M \cdot Z$ genau bestimmt werden, da es eine kleine ganze Zahl ist. Einsetzen von Z liefert dann einen genauen Wert für M .

$$M = \frac{d_{\text{exp}} \cdot V \cdot N_A}{Z}$$

Daraus wiederum läßt sich der Kristallwassergehalt bestimmen (siehe Abschnitt 5.2.4.).

Aus den so bestimmten Werten für Z (und M) berechnet man schließlich einen theoretischen Dichtewert, die Röntgendichte $d_{\text{rönt}}$.

$$d_{\text{rönt}} = \frac{M \cdot Z}{V \cdot N_A}.$$

5.2.7.5. Röntgenstrukturanalyse

Aus der Lage der Röntgenreflexe in Filmaufnahmen läßt sich Größe und Symmetrie der Elementarzelle bestimmen. Die Reflexe lassen sich indizieren, und man kann ihre Intensität messen. Aus den beobachteten Reflexintensitäten wird im Verlauf einer Kristallstrukturanalyse die genaue Anordnung der Atome im Kristall berechnet. Für die Intensitätsbestimmungen werden heutzutage kaum mehr Filmaufnahmen verwendet. Sie lassen sich in automatischen Einkristalldiffraktometern viel genauer direkt mit einem Zählrohr bestimmen. Moderne Geräte sind mit Rechenanlagen verbunden, die Steuerungs- und Auswertungsaufgaben übernehmen. Bezüglich der Verfahren zur Bestimmung und Verfeinerung der Atomkoordinaten muß auf Fachbücher verwiesen werden. Auch der letzte Schritt der Kristallstrukturbestimmung, die Berechnung der interatomaren Abstände und Winkel sowie das Zeichnen (von Teilen) der Struktur, geschieht weitgehend rechnergestützt.

Die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ wurde freundlicherweise von Herrn Dr. U. Nagel und Herrn M. Steimann durchgeführt, die Röntgenstrukturanalyse von $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ von Herrn Dr. K. Polborn, jeweils im Institut für Anorganische Chemie der Universität München.

5.2.8. Leitfähigkeitsmessungen

Zur Überprüfung der Komplexstabilität der Anionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ in Lösung wurde jeweils bei 10 verschiedenen konzentrierten Lösungen (Konzentrationsbereich $2 \cdot 10^{-2} - 1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) ihrer $[\text{NMe}_4]^+$ -Salze in absolutem Acetonitril die spezifische Leitfähigkeit gemessen (siehe Abschnitte 4.2.6. und 4.3.5.). In ausgeheizten zylindrischen Glasgefäßen (Durchmesser 25 mm, Höhe 120 mm) wurden jeweils genau 25 ml der betreffenden Lösung hergestellt. Betrug die dazu benötigte Substanzmenge mehr als 10 mg, so wurde sie auf 0.1 mg genau direkt eingewogen. Niedriger konzentrierte Lösungen wurden zur Vermeidung größerer Fehler bei der Einwaage kleiner Substanzmengen durch Verdünnung aus höher konzentrier-

ten Lösungen hergestellt. Zur Leitfähigkeitsmessung wurden die Glaseinsätze mit der Lösung in ein geeignetes Schlenkrohr gestellt, das auf 20 °C thermostatisiert und von einem schwachen Argonstrom durchspült wurde. Als Meßgerät diente eine Leitfähigkeits-Meßbrücke und Elektrode der Firma L. Pusl, München. Die Zellkonstante der Elektrode wurde durch Eichmessungen mit wäßrigen KCl-Lösungen bekannter spezifischer Leitfähigkeit bestimmt und bei den späteren Messungen eingerechnet. Zur Korrektur wird weiterhin die Leitfähigkeit des reinen Acetonitril abgezogen. Die Leitfähigkeit des absoluten Acetonitril der verwendeten Güte wurde unter den gleichen Meßbedingungen zu $6 \cdot 10^{-7} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ bestimmt. Diese Korrektur fällt also nur bei den niedrigsten Konzentrationswerten ins Gewicht. Die spezifischen Leitfähigkeiten κ in den Tabellen auf Seite 73 und 87 sind bereits korrigiert.

Der elektrische Widerstand R (Ω) hängt in folgender Weise von den Dimensionen eines elektrischen Leiters, auch eines

Elektrolytvolumens, ab:
$$R = \frac{\rho \cdot l}{A}.$$

Hierin sind l (cm) die Länge und A (cm^2) der Querschnitt des Leiters bzw. Elektrolytvolumens; ρ ($\Omega \cdot \text{cm}$) ist der spezifische Widerstand. Den Kehrwert des Widerstandes nennt man die Leitfähigkeit (Ω^{-1}), der Reziprokwert des spezifischen Widerstandes ist dann die spezifische Leitfähigkeit κ ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Die Konzentrationsabhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit läßt sich experimentell leichter erfassen, wenn man anstelle der spezifischen Leitfähigkeit eine auf die Elektrolytmenge bezogene Leitfähigkeit definiert. Dazu dividiert man κ durch die molare Konzentration c (mol/l) und definiert so die molare Leitfähigkeit Λ .

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

Die Übliche Einheit für Λ ist $\Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2$.

$$\text{Es gilt: } 1 \frac{\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{\text{mol/l}} = 1000 \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^2.$$

Bezüglich weiterer Details zu Theorie und Praxis der Messung der elektrolytischen Leitfähigkeit wird auf Fachbücher (76c, 130) verwiesen.

5.2.9. Löslichkeitsbestimmungen

Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln wurden nur qualitativ bestimmt.

Dagegen wurden die Löslichkeiten der Dimethyldabconium-hexacyanometallate(III) in Wasser quantitativ bestimmt (siehe Abschnitt 3.4.6.2.). In 50 ml fassenden Rollrandgläschen wurde eine Substanzmenge auf 0.1 mg genau eingewogen, die nach Versuchen in etwa 35 ml Wasser löslich ist (ungefähr 60 - 300 mg). Es wurde so viel Wasser zugegeben, im kritischen Bereich in Schritten von 0.3 ml, daß sich die Substanz bei Thermostatisierung auf 20 °C gerade vollständig löste. Nach jeder Wasserezugabe wurde bis zur Einstellung des Lösungsgleichgewichts gerührt. Diese dauerte bei Einwaage der feingepulverten Salze weniger lange als bei Verwendung grobkristalliner Substanz. Allerdings ließ sich der Punkt, an dem die Substanz gerade vollständig gelöst war, im letzteren Fall meist besser erkennen. Besonders wichtig war die Verwendung möglichst reiner Substanzen, die frei von schwerlöslichen Verunreinigungen sind, weil dadurch sonst eine zu geringe Löslichkeit vorgetäuscht wird.

5.2.10. Fotografische Makroaufnahmen

Makroaufnahmen von Einkristallen wurden mit einer Spiegelreflexkamera REVUEFLEX 3000 SL unter Verwendung eines Balgenrechters angefertigt. Die beiden zur Verfügung stehenden Objektive mit Brennweiten von 35 mm und 55 mm erlaubten die Aufnahme kleinstmöglicher Bildausschnitte von 6 × 9 mm bzw. 10 × 15 mm. Die Aufnahmen erfolgten auf Kodacolor-Kleinbildfilm 24 × 36 mm "Gold 100" von Kodak der Filmempfindlichkeit ISO 100/21° mit Blende 16 und einer Belichtungszeit von 1 Sekunde. Die meisten Kristalle wurden auf einer Milchglasplatte mit Beleuchtung von unten fotografiert, einige auch auf hellem Untergrund mit seitlicher Beleuchtung. Geeignete quadratische Bildausschnitte wurden auf das in der Arbeit vorliegende Format vergrößert. Damit wurden etwa 5- bis 20fache Gesamtvergrößerungen erreicht.

5.3. Ausgangsverbindungen und Synthesevorschriften

5.3.1. Alkalisalze der Komplexanionen

$(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ wurde durch Neutralisation von $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ (etwa 31 %; Merck) mit konzentriertem Ammoniak und Eindunsten in Form großer klarer farbloser Kristalle erhalten. $(\text{NH}_4)_2[\text{SnCl}_6]$ (131a) und $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (131b) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ ist im Handel erhältlich, ebenso $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (rotes Blutlaugensalz) und $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (gelbes Blutlaugensalz). Nach derselben Vorschrift wie $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ (131c) kann auch $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CN})_6] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ hergestellt werden, wenn NaCN anstelle von KCN verwendet wird.

Weitere Alkalisalze der Anionen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ wurden durch Kationenaustausch mit einer Säule (gefüllt mit Austauschharz Lewatit S 100) aus ihren Kaliumsalzen hergestellt. Nach den bekannten Regeln für die Selektivität von Kationenaustauschern nimmt die Bindungsstärke der zur Debatte stehenden Kationen in der folgenden Reihenfolge zu (132, 133):



Das Gleichgewicht



liegt also für $\text{M}^+ = \text{Li}^+, \text{H}^+, \text{Na}^+$ und NH_4^+ auf der rechten Seite, für $\text{M}^+ = \text{Rb}^+$ und Cs^+ auf der linken Seite.

Wäßrige Lösungen von $\text{Li}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{Li}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, von $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, sowie von $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ließen sich problemlos herstellen, indem jeweils eine Lösung von 25 oder 30 mmol $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ oder $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 50 ml Wasser durch eine Kationenaustauschersäule (Kapazität 136 mval) in der Li^+ -, H^+ - oder Na^+ -Form geschickt wurde. Bei Ausnutzung von 55 bzw. 66 % der Austauschkapazität war die ablaufende Lösung vollkommen kaliumfrei (Test mit Kalignost, $\text{Na}[\text{BPh}_4]$).

Wegen der ungünstigeren Gleichgewichtslage wurden die Cs^+ -, Rb^+ - und auch die NH_4^+ -Salze nicht durch direkten Ionenaustausch aus den K^+ -Salzen hergestellt, sondern über $\text{H}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ bzw. $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Durch Neutralisation der Lösungen dieser Säuren

mit stöchiometrischen Mengen $\text{CsOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Fluka), Rb_2CO_3 (Merck) oder Ammoniak wurden wäßrige Lösungen von $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, von $\text{Rb}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$, sowie von $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ erhalten.

Auf eine Isolierung der festen $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ - und $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -Salze wurde verzichtet, da alle diese Ionenaustauscherpräparate für Umsetzungen in wäßrigem Milieu benötigt wurden. Die Lösungen wurden in 250 ml-Meßkolben aufgefangen und aufgefüllt, so daß dann genau 0.10- bzw. 0.12-molare Lösungen zur Verfügung standen.

In ähnlicher Weise wurde $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aus $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ mit Hilfe eines Kationenaustauschers in der Li^+ -Form synthetisiert. Da dieses Salz, das aus wäßriger Lösung kristallwasserhaltig ausfällt, für eine Umsetzung in methanolischer Lösung benötigt wurde, wurde die Lösung mit dem Produkt am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft und der Rückstand im Hochvakuum bei 120°C restlos entwässert. Das wasserfreie $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ wurde in Methanol aufgenommen, wo es sich gut löst.

5.3.2. Verbindungen aus Kapitel 2.

5.3.2.1. Ausgangsverbindungen

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}] \text{I}$ (3), $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}](\text{MeSO}_4)$ (4) und $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}] \text{I}_2$ (5) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt.

$[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}](\text{MeSO}_4)_2$

Unter Ausschluß von Feuchtigkeit wird eine Lösung von 4.40 g (31.4 mmol) frisch sublimiertem Urotropin in 50 ml CHCl_3 hergestellt. Dazu werden 6.0 ml (7.93 g; 62.8 mmol) DMS unter Rühren so langsam zugetropft, daß nur schwache Erwärmung auftritt. Die Mischung wird 3 h bei Raumtemperatur und weitere 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das als harter, kompakter Kristallkuchen vorliegende Produkt mechanisch zerkleinert, mit CHCl_3 gut gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die

Ausbeute beträgt 11.87 g (30.2 mmol; 96 %). Farblose, sehr hygroskopische Substanz. Schmp. 103 - 109 °C.

Analysen: $C_{10}H_{24}N_4O_8S_2$ (392.44)

Ber. C 30.61 H 6.16 N 14.28 SO_4 48.95,

Gef. C 29.35 H 6.27 N 13.67 SO_4 48.78.

Sulfat läßt sich erst nach saurer Hydrolyse in der Hitze nachweisen. Das beweist, daß in dem Produkt nur $MeSO_4^-$ -Anionen vorliegen und es sich nicht etwa um isomeres $[Urotropin \cdot 4Me](SO_4)_2$ handeln kann.

5.3.2.2. Komplexe $[Urotropin \cdot Me]^+$ - und $[Urotropin \cdot 2Me]^{2+}$ -Salze

$[Urotropin \cdot Me]_2Li[Co(CN)_6] \cdot x H_2O$

Lösungen von 3.39 g (12.0 mmol) $[Urotropin \cdot Me]I$ in 10 ml H_2O und 6.0 mmol $Li_3[Co(CN)_6]$ in 60 ml H_2O werden vereinigt. Das Produkt beginnt nach wenigen Sekunden auszukristallisieren. Nach mehrtägigem Stehen, zuletzt im Kühlschrank, werden die Kristalle abgetrennt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.29 g (ca. 2.17 mmol; 36 %). Schwach hellgelbe Kristalle, die bei der Trocknung teilweise etwas verwittert sind.

Analysen:

$x = 3$: $C_{20}H_{36}N_{14}O_3CoLi$ (586.47) Ber. C 40.96 H 6.19 N 33.44,

$x = 4$: $C_{20}H_{36}N_{14}O_4CoLi$ (604.48) Ber. C 39.74 H 6.34 N 32.44,

Gef. C 40.79 H 6.62 N 33.08.

Vermutlich kristallisiert aus wäßriger Lösung das Tetrahydrat aus und verliert beim Trocknen teilweise Kristallwasser.

Der qualitative Li-Nachweis ist positiv.

$[Urotropin \cdot Me]_2Li[Fe(CN)_6] \cdot x H_2O$

Lösungen von 1.60 g (6.0 mmol) $[Urotropin \cdot Me](MeSO_4)$ in 70 ml H_2O und 3.0 mmol $Li_3[Fe(CN)_6]$ in 30 ml H_2O werden vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.34 g (ca. 0.57 mmol; 19 %). Orangefarbene Kristalle, die bei der Trocknung etwas verwittert sind.

Analysen:

x = 3: $C_{20}H_{36}N_{14}O_3FeLi$ (583.38) Ber. C 41.18 H 6.22 N 33.61,
x = 4: $C_{20}H_{36}N_{14}O_4FeLi$ (601.40) Ber. C 39.94 H 6.37 N 32.61,
Gef. C 39.80 H 6.42 N 33.31.

Vermutlich kristallisiert aus wäßriger Lösung das Tetrahydrat aus und verliert beim Trocknen teilweise Kristallwasser.
Der qualitative Li-Nachweis ist positiv.

$[Urotropin \cdot Me]_2Rb[Co(CN)_6] \cdot H_2O$

Lösungen von 1.69 g (6.0 mmol) $[Urotropin \cdot Me]I$ in 20 ml H_2O und 3.0 mmol $Rb_3[Co(CN)_6]$ in 30 ml H_2O werden vereinigt. Das Produkt beginnt innerhalb weniger Minuten auszukristallisieren. Nach mehrtägigem Stehen, zuletzt im Kühlschrank, werden die Kristalle abgetrennt, mit H_2O gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.85 g (1.35 mmol; 45 %). Schwach hellgelbe kleine klare Kristalle.

Analysen: $C_{20}H_{32}N_{14}OCuRb$ (628.97)
Ber. C 38.19 H 5.13 N 31.18,
Gef. C 38.04 H 5.03 N 31.10.

Der qualitative Rb-Nachweis ist positiv.

$[Urotropin \cdot Me]_2Cs[Co(CN)_6] \cdot 4 H_2O$

Lösungen von 1.69 g (6.0 mmol) $[Urotropin \cdot Me]I$ in 25 ml H_2O und 3.0 mmol $Cs_3[Co(CN)_6]$ in 30 ml H_2O werden vereinigt. Das Produkt beginnt innerhalb weniger Minuten auszukristallisieren. Nach mehrtägigem Stehen, zuletzt im Kühlschrank, werden die Kristalle abgetrennt, mit H_2O gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.27 g (1.74 mmol; 58 %). Nahezu farblose klare Kristalle.

Analysen: $C_{20}H_{38}N_{14}O_4CoCs$ (730.45)
Ber. C 32.89 H 5.24 N 26.85,
Gef. C 33.49 H 5.25 N 27.37.

Die etwas zu hohen C- und N-Werte können mit einer teilweisen Abgabe von Kristallwasser bereits an Luft erklärt werden.
Der qualitative Cs-Nachweis ist positiv.



Lösungen von 1.60 g (6.0 mmol) [Urotropin•Me](MeSO₄) in 25 ml H₂O und 3.0 mmol Cs₃[Fe(CN)₆] in 25 ml H₂O werden vereinigt. Das Produkt beginnt innerhalb einer Minute auszukristallisieren. Nach mehrtägigem Stehen, zuletzt im Kühlschrank, werden die Kristalle abgetrennt, mit H₂O gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 1.35 g (1.86 mmol; 62 %). Orangefarbene klare Kristalle.

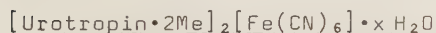
Analysen: C₂₀H₃₈N₁₄O₄FeCs (727.36)

Ber. C 33.03 H 5.27 N 26.96,

Gef. C 34.04 H 5.33 N 27.15.

Die etwas zu hohen C- und N-Werte können mit einer teilweisen Abgabe von Kristallwasser bereits an Luft erklärt werden.

Der qualitative Cs-Nachweis ist positiv.



Lösungen von 5.09 g (12.0 mmol) [Urotropin•2Me]I₂ in 50 ml H₂O und 2.53 g (6.0 mmol) K₄[Fe(CN)₆]•3 H₂O in 50 ml H₂O werden vereinigt. Dabei fällt sofort ein seidiger weißer Niederschlag aus, der nach halbstündigem Absitzen abgetrennt wird, mit H₂O gewaschen und im Vakuum über KOH getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 1.05 g (ca. 1.71 mmol; 28 %). Seidig glänzende, schwach hellgelbe Plättchen.

Analysen:

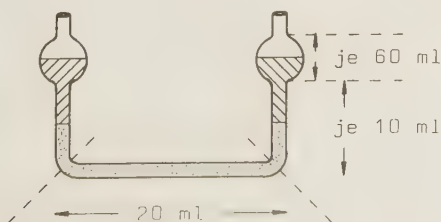
x = 3: C₂₂H₄₂N₁₄O₃Fe (606.52) Ber. C 43.57 H 6.98 N 32.33,

x = 4: C₂₂H₄₄N₁₄O₄Fe (624.53) Ber. C 42.31 H 7.10 N 31.40,

Doppelbestimmung :	Gef.	C 42.20	H 6.86	N 32.19
		42.90	7.34	31.80

Einkristallzüchtungsversuch:

Als Kristallisationsgefäß diente ein U-Rohr aus Glas, dessen Form und Dimensionen die folgende Skizze zeigt:



In dem Kristallisationsgefäß wird eine Lösung von 0.53 g KI in 30 ml H₂O vorgelegt. Sie soll zunächst die beiden Lösungen mit den Ausgangsverbindungen voneinander trennen. Ihre Dichte ist etwas geringer als die der beiden Eduktlösungen und wurde so gewählt, daß die Ausgangslösungen gerade nach etwa 1/4 h zueinander diffundiert sind. Die frisch bereiteten Lösungen von 1.18 g (3.0 mmol) [Urotropin·2Me](MeSO₄)₂ in 30 ml H₂O und 0.63 g (1.5 mmol) K₄[Fe(CN)₆]·3 H₂O in 30 ml H₂O werden unter Vermeidung von Turbulenzen mit Hilfe von Büretten gleichzeitig und gleich schnell in den linken bzw. rechten Schenkel des Kristallisationsgefäßes zugetropft. Nach ca. 20 min setzt die Kristallisation ein. Nach 1 h werden die Überstehenden Lösungen links und rechts vorsichtig gleichzeitig abpipettiert und anschließend die Kristalle isoliert, mit wenig H₂O gewaschen und an Luft getrocknet. Extrem dünne, rautenförmige Kristallplättchen, die teilweise kettenförmig miteinander verwachsen sind, Sprünge haben und leicht zerbrechen.

5.3.3. Verbindungen aus Kapitel 3.

5.3.3.1. Ausgangsverbindungen

[DABCO·2Me]I₂ wurde nach Literaturvorschrift (12) dargestellt und aus Methanol umkristallisiert. [DABCO·2Me]Cl₂ wurde daraus durch Anionenaustausch mit einer Säule (gefüllt mit Austauscherharz Lewatit M 500) (12) oder durch Umsetzung mit überschüssigem AgCl (134) in H₂O hergestellt und aus abs. Ethanol umkristallisiert.

[DABCO·2Me](SCN)₂

Eine Lösung von 5.00 g (12.6 mmol) [DABCO·2Me]I₂ in 30 ml H₂O wird durch eine Säule, gefüllt mit dem Anionenaustauscherharz Lewatit M 500 in der SCN⁻-Form, geschickt, wobei die Austauschkapazität etwa zur Hälfte ausgenutzt wird. Die jodidfreie (Test mit Chlorwasser) ablaufende Lösung wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingedampft, und der Rückstand aus 85 ml eines 1:1-Gemisches von abs. Ethanol und Methanol umkristallisiert. Die Lösung wird zuletzt zur Steigerung der Ausbeute in den

Kühlschrank gestellt. Die Kristalle werden abgetrennt, mit abs. Ethanol gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2.63 g (10.2 mmol; 81 %). Farblose, hygroskopische Kristalle. Schmp. 201 - 203 °C.

Analysen: $C_{10}H_{18}N_4S_2$ (258.40)

Ber. C 46.48 H 7.02 N 21.68 S 24.81 SCN 44.95,

Gef. C 45.68 H 7.12 N 21.47 S 24.43 SCN 44.68.

5.3.3.2. Komplexe $[DABCO \cdot 2Me]^{2+}$ -Salze

$[DABCO \cdot 2Me](I_3)_2$

Zu einer heißgesättigten Lösung von 1.19 g (3.0 mmol) $[DABCO \cdot 2Me]I_2$ in Methanol (etwa 75 ml) wird eine heiße Lösung von 1.52 g (6.0 mmol) I_2 in 10 ml Methanol gegeben. Dabei fällt das Produkt sofort aus. Es wird nach dem Abkühlen und Stehen über Nacht abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 2.42 g (2.68 mmol; 89 %). Graue, metallisch glänzende Nadeln. Schmp. 258 - 259 °C unter Freisetzung von Iod.

Analysen: $C_8H_{18}N_2I_6$ (903.67)

Ber. C 10.63 H 2.01 N 3.10,

Gef. C 11.00 H 2.10 N 3.19.

$[DABCO \cdot 2Me][SnCl_6]$

Lösungen von 0.38 g (1.8 mmol) $[DABCO \cdot 2Me]Cl_2$ in 3 ml H_2O und 0.66 g (1.8 mmol) $(NH_4)_2[SnCl_6]$ in 3 ml H_2O werden vereinigt. Das Produkt beginnt nach wenigen Sekunden auszukristallisieren. Es wird nach zwei Stunden abgetrennt, mit H_2O gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.38 g (0.8 mmol; 45 %). Farblose feinkristalline Substanz. Schmp. 331 °C unter Zersetzung.

Analysen: $C_8H_{18}N_2Cl_6Sn$ (473.65)

Ber. C 20.29 H 3.83 N 5.91,

Gef. C 20.93 H 4.07 N 5.79.

[DABCO·2Me][Fe(CN)₅NO]·2 H₂O

Lösungen von 0.32 g (1.5 mmol) [DABCO·2Me]Cl₂ in 40 ml Methanol und 0.45 g (1.5 mmol) Na₂[Fe(CN)₅NO]·2 H₂O in 40 ml Methanol werden vereinigt. Der entstehende Niederschlag wird abgetrennt, mit Methanol gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.45 g (1.14 mmol; 76 %). Hellrosabraune feinkristalline Substanz. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man gut ausgebildete hellrote Kristalle.

Analysen: C₁₃H₂₂N₈O₃Fe (394.22)

Ber. C 39.61 H 5.62 N 28.42,

Gef. C 39.42 H 5.55 N 28.45.

[DABCO·2Me][Ni(CN)₄]·H₂O

Lösungen von 0.43 g (2.0 mmol) [DABCO·2Me]Cl₂ in 0.6 ml H₂O und 0.52 g (2.0 mmol) K₂[Ni(CN)₄]·H₂O in 2.4 ml H₂O werden vereinigt. Das Produkt beginnt nach wenigen Sekunden auszukristallisieren. Es wird nach einer Stunde abgetrennt, mit wenig kaltem H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.16 g (0.5 mmol; 25 %). Hellgelbe nadelförmige Kristalle.

Analysen: C₁₂H₂₀N₆ONi (323.02)

Ber. C 44.62 H 6.24 N 26.02,

Gef. C 44.17 H 6.26 N 25.81.

[DABCO·2Me]Li[Co(CN)₆]·H₂O

Lösungen von 1.19 g (3.0 mmol) [DABCO·2Me]I₂ in 30 ml H₂O und 3.0 mmol Li₃[Co(CN)₆] in 30 ml H₂O werden vereinigt. Dabei fällt das Produkt sofort aus. Nach Stehen über Nacht wird es abgetrennt, mit H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.70 g (1.83 mmol; 61 %). Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man gut ausgebildete farblose Kristalle.

Analysen: C₁₄H₂₀N₈OCoLi (382.24)

Ber. C 43.99 H 5.27 N 29.31,

Gef. C 44.91 H 5.43 N 29.54.

Der qualitative Li-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]Li[Fe(CN)₆]·H₂O

Lösungen von 0.64 g (3.0 mmol) [DABCO·2Me]Cl₂ in 30 ml H₂O und 3.0 mmol Li₃[Fe(CN)₆] in 30 ml H₂O werden vereinigt. Dabei fällt sofort ein gelber Niederschlag aus. Das Produkt wird abgetrennt, mit H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.45 g (1.19 mmol; 40 %). Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser erhält man gut ausgebildete orangefarbene Kristalle.

Analysen: C₁₄H₂₀N₈OFeLi (379.15)

Ber. C 44.35 H 5.32 N 29.55,

Gef. C 44.97 H 5.50 N 29.37.

Der qualitative Li-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]Na[Co(CN)₆]·H₂O

Lösungen von 1.19 g (3.0 mmol) [DABCO·2Me]I₂ in 5 ml H₂O und 0.96 g (3.0 mmol) Na₃[Co(CN)₆]·2 H₂O in 5 ml H₂O werden vereinigt. Das Produkt beginnt nach etwa einer Stunde auszukristallisieren. Nach Stehen über Nacht wird es abgetrennt, mit wenig H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.18 g (0.45 mmol; 15 %). Farblose Kristalle.

Analysen: C₁₄H₂₀N₈OCoNa (398.29)

Ber. C 42.22 H 5.06 N 28.13,

Gef. C 42.92 H 5.12 N 28.38.

Der qualitative Na-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]K[Co(CN)₆]

Lösungen von 1.19 g (3.0 mmol) [DABCO·2Me]I₂ in 5 ml H₂O und 1.00 g (3.0 mmol) K₃[Co(CN)₆] in 5 ml H₂O werden vereinigt. Das Produkt beginnt innerhalb einer Minute auszukristallisieren. Nach Stehen über Nacht werden die Kristalle abgetrennt, mit H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.53 g (1.34 mmol; 45 %). Schwach hellgelbe Kristalle, teilweise gut ausgebildete hexagonale Pyramiden und Prismen.

Analysen: C₁₄H₁₈N₈CoK (396.38)

Ber. C 42.42 H 4.58 N 28.27,

Gef. C 44.12 H 4.91 N 28.44.

Der qualitative K-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]K[Fe(CN)₆]

Lösungen von 0.64 g (3.0 mmol) [DABCO·2Me]Cl₂ in 30 ml H₂O und 0.99 g (3.0 mmol) K₃[Fe(CN)₆] in 30 ml H₂O werden vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit H₂O gewaschen und im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.50 g (1.27 mmol; 42 %). Zinnoberrote hexagonale Pyramiden und Prismen.

Analysen: C₁₄H₁₈N₈FeK (393.30)

Ber. C 42.75 H 4.61 N 28.49,

Gef. C 43.10 H 4.70 N 28.46.

Der qualitative K-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]NH₄[Co(CN)₆]

Zu einer konzentrierten Lösung von 0.2 mmol [DABCO·2Me]₃[Co(CN)₆]₂ in 25 ml H₂O wird eine Lösung von 32 mg (0.6 mmol) NH₄Cl in 1 ml H₂O gegeben. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit wenig H₂O gewaschen und an Luft getrocknet. Es handelt sich um ein Gemisch etwa gleicher Mengen von Kristallen des Ausgangsprodukts [DABCO·2Me]₃[Co(CN)₆]₂·12 H₂O und von hexagonalen Kristallen von [DABCO·2Me]NH₄[Co(CN)₆]. Durch mechanische Auslese wird das erwünschte Produkt isoliert in einer Ausbeute von 48.5 mg (0.13 mmol; 32 %). Farblose hexagonale Pyramiden und Prismen.

Analysen: C₁₄H₂₂N₉Co (375.32)

Ber. C 44.80 H 5.91 N 33.59,

Gef. C 45.67 H 6.11 N 34.25.

NH₄⁺ läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen.

[DABCO·2Me]NH₄[Fe(CN)₆]

Zu einer konzentrierten Lösung von 0.4 mmol [DABCO·2Me]₃[Fe(CN)₆]₂ in 60 ml H₂O wird eine Lösung von 64 mg (1.2 mmol) NH₄Cl in 1 ml H₂O gegeben. Nach mehrtägigem Stehen, zuletzt im Kühlschrank, werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit wenig H₂O gewaschen und an Luft getrocknet. Es handelt sich um ein Gemisch etwa gleicher Mengen von Kristallen des gelben Ausgangsprodukts [DABCO·2Me]₃[Fe(CN)₆]₂·12 H₂O und von roten hexagonalen Kristallen von [DABCO·2Me]NH₄[Fe(CN)₆]. Bei der

Trennung des Gemisches macht man sich die unterschiedliche Dichte der beiden Substanzen zunutze. In einem $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_3$ -Gemisch der Dichte $d = 1.36 \text{ g/cm}^3$ steigen die leichteren $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ -Kristalle ($d = 1.33 \text{ g/cm}^3$) nach oben, während die schwereren $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ -Kristalle ($d = 1.40 \text{ g/cm}^3$) nach unten sinken. Die Ausbeute an erwünschtem Produkt beträgt 123 mg (0.33 mmol; 41 %). Rotbraune hexagonale Pyramiden und Prismen.

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_9\text{Fe}$ (372.24)

Ber. C 45.17 H 5.96 N 33.87,

Gef. C 45.10 H 6.11 N 33.14.

NH_4^+ läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$

Lösungen von 1.19 g (3.0 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{I}_2$ in 20 ml H_2O und 3.0 mmol $\text{Cs}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ in 30 ml H_2O werden vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit wenig H_2O gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.70 g (0.65 mmol; 65 %). Große farblose nadelartige Kristalle.

Analysen: $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Co}_2$ (1072.99)

Ber. C 40.30 H 7.33 N 23.50,

Gef. C 41.39 H 7.29 N 23.64.

Der qualitative Cs-Nachweis ist negativ.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

392.44 mg $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ werden im Vakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Auswaage beträgt 315.95 mg. Dieser Trocknungsverlust von 19.5 % entspricht einer Abgabe von 11.6 Molekülen H_2O pro Formeleinheit. Diese Kristallwasserabgabe ist vollständig reversibel. An Luft wird bis zum ursprünglichen Gewicht Wasser wieder aufgenommen. Die Elementaranalyse einer getrockneten und unter weitgehendem Feuchtigkeitsschluß aufbewahrten Probe deutet auf einen Restwassergehalt von einem Molekül H_2O pro Formeleinheit hin.

Analysen: $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{18}\text{OCo}_2$ (874.82)

Ber. C 49.43 H 6.45 N 28.82,

Gef. C 50.04 H 6.56 N 29.01.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$

Lösungen von 0.64 g (3.0 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ in 25 ml H_2O und 3.0 mmol $\text{Cs}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 25 ml H_2O werden vereinigt. Nach mehrtägigem Stehen im Kühlschrank werden die ausgefallenen Kristalle abgetrennt, mit wenig H_2O gewaschen und an Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.68 g (0.64 mmol; 64 %). Große orangefarbene nadelförmige Kristalle.

Analysen: $\text{C}_{36}\text{H}_{78}\text{N}_{18}\text{O}_{12}\text{Fe}_2$ (1066.82)

Ber. C 40.53 H 7.37 N 23.63,

Gef. C 41.19 H 6.96 N 24.12.

Der qualitative Cs-Nachweis ist negativ.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

365.39 mg $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ werden im Vakuum über P_2O_5 bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Auswaage beträgt 294.56 mg. Dieser Trocknungsverlust von 19.4 % entspricht einer Abgabe von 11.5 Molekülen H_2O pro Formeleinheit. Diese Kristallwasserabgabe ist vollständig reversibel. An Luft wird bis zum ursprünglichen Gewicht Wasser wieder aufgenommen. Die Elementaranalyse einer getrockneten und unter weitgehendem Feuchtigkeitsschluß aufbewahrten Probe deutet auf einen Restwassergehalt von einem Molekül H_2O pro Formeleinheit hin.

Analysen: $\text{C}_{36}\text{H}_{56}\text{N}_{18}\text{OFe}_2$ (868.65)

Ber. C 49.78 H 6.50 N 29.02,

Gef. C 50.08 H 6.48 N 29.17.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{Co}(\text{CN})_6]_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Bei dem Versuch, 0.5 g $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{NH}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ aus 20 ml 80 °C heißem Wasser umzukristallisieren, kristallisierte die Titelverbindung in Form langer, spitz zulaufender Nadeln aus. Die Kristalle wurden abgetrennt, mit wenig kaltem H_2O gewaschen und an Luft getrocknet. Schwach hellgelbe Kristalle, die an Luft weitgehend stabil sind.

Analysen: $\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{N}_{18}\text{O}_8\text{Co}_2$ (1000.93)

Ber. C 43.20 H 7.05 N 25.19,

Gef. C 42.82 H 6.22 N 25.07.

Das IR-Spektrum beweist, daß die Verbindung kein NH_4^+ enthält.

[DABCO·2Me]K[Ni(CN)₅]·2 H₂O

0.26 g (1.0 mmol) K₂[Ni(CN)₄]·H₂O und 0.98 g (15 mmol) KCN werden zusammen in 1.6 ml H₂O gelöst. Zu der tiefroten Lösung wird eine Lösung von 0.21 g (1.0 mmol) [DABCO·2Me]Cl₂ in 1 ml H₂O gegeben. Die Mischung wird im Exsikkator über P₂O₅ auf ca. 1 ml eingeeengt und die Lösung sodann über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Die dabei gebildeten Kristalle werden in der Kälte abgetrennt. Wegen ihrer Zersetzlichkeit werden sie nicht gewaschen und im geschlossenen Präparateglas aufbewahrt. Die Ausbeute beträgt 0.10 g (0.25 mmol; 25 %). Große dunkelbraunrote Kristalle, die sich an trockener Luft allmählich zersetzen. In Wasser ist die Verbindung nur bei hoher Cyanidkonzentration beständig.

Analysen: C₁₃H₂₂N₇O₂KNi (406.15)

Ber. C 38.44 H 5.46 N 24.14,

Gef. C 38.02 H 5.02 N 23.76.

Der qualitative K-Nachweis ist positiv.

[DABCO·2Me]₂[Fe(CN)₆]·x H₂O

Lösungen von 3.17 g (8.0 mmol) [DABCO·2Me]I₂ in 70 ml H₂O und 1.69 g (4.0 mmol) K₄[Fe(CN)₆]·3 H₂O in 70 ml H₂O werden vereinigt. Das Produkt beginnt nach wenigen Sekunden auszukristallisieren. Nach mehrtägigem Stehen werden die Kristalle abgetrennt, mit H₂O gewaschen und zunächst bei 8 °C im Kühlschrank getrocknet, da bereits bei Raumtemperatur an Luft deutliche Verwitterung unter Abgabe von Kristallwasser stattfindet. Die Ausbeute beträgt 1.49 g. Wegen der Instabilität der Hydratstufe, in der das Salz ursprünglich auskristallisierte, wird es weiter im Vakuum über P₂O₅ bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und danach zur Analyse gebracht. Die Auswaage beträgt nun 1.11 g (2.24 mmol; 56 %). Die ursprünglich klaren hellgelben Kristalle haben nach der Trocknung ein mattes Aussehen.

Analysen: x = 0: C₂₂H₃₆N₁₀Fe (496.44)

Ber. C 53.23 H 7.31 N 28.21 Fe 11.25,

Gef. C 53.22 H 7.38 N 28.34 Fe 11.15.

Das Kristallwasser wird unter den gewählten Trocknungsbedingungen offenbar vollständig abgegeben. Aus dem Trocknungsverlust von 25.5 % folgt, daß der ursprüngliche Kristallwassergehalt etwa 9.5 Moleküle H₂O pro Formeleinheit betrug.

Einkristallzüchtung $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ aus Methanol:

Als Kristallisationsgefäß diente wiederum das auf Seite 121 skizzierte U-Rohr. In dem Kristallisationsgefäß wird eine Lösung von 1 g LiCl in 38 ml MeOH vorgelegt. Ihre Dichte ist deutlich höher als die der beiden Ausgangslösungen, die sie voneinander trennt, so daß die Edukte entgegen dem Dichtegradienten nur äußerst langsam zueinander diffundieren. In die beiden Schenkel des Kristallisationsgefäßes werden vorsichtig Lösungen von 85 mg (0.4 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ in 60 ml Methanol bzw. 48 mg (0.2 mmol) $\text{Li}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ in 60 ml Methanol gegeben. Das zum Ausschluß von Luftsauerstoff verschlossene Kristallisationsgefäß wird mehrere Monate ruhig und dunkel abgestellt. Danach hatten sich Einkristalle gebildet, die allerdings nur sehr klein waren. Die besten Kristalle, die isoliert werden konnten, hatten Oktaederform und eine Kantenlänge von etwa 0.1 mm.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Lösungen von 0.14 g (0.47 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 2 ml H_2O und 0.06 g (1.5 mmol) NaOH in 1 ml H_2O werden bei 0 °C vereinigt. Zu der intensiv gelben Mischung wird eine Lösung von 0.20 g (0.94 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ in 1 ml H_2O gegeben. Zuletzt wird mit Methanol auf ca. 100 ml aufgefüllt, wodurch das Produkt ausgefällt wird. Es wird abgetrennt, mit Methanol gut gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.21 g (0.37 mmol; 78 %). Kräftig gelbe feinkristalline Substanz.

Analysen: $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_{10}\text{O}_5\text{Fe}$ (570.47)

Ber. C 44.21 H 7.42 N 24.55,

Gef. C 43.66 H 7.93 N 24.34.

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}] \cdot \text{H}_2\text{O}$

Lösungen von 0.80 g (3.75 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Cl}_2$ in 25 ml Methanol und 0.85 g (3.54 mmol) $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 25 ml Methanol werden vereinigt. Unter Eiskühlung wird dazu noch eine Lösung von 0.56 g (1.88 mmol) $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ml Methanol gegeben, wobei das tiefblaue Produkt ausfällt. Es wird rasch abgetrennt, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet.

Die Ausbeute beträgt 0.87 g (1.58 mmol; 84 %). Intensiv blaue feinkristalline Substanz.

Analysen: $C_{21}H_{38}N_{10}O_2SFe$ (550.50)

Ber. C 45.82 H 6.96 N 25.44 S 5.82,

Gef. C 45.95 H 7.33 N 24.87 S 6.02.



Lösungen von 179 mg (0.60 mmol) $Na_2[Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ in 2 ml H_2O und 76 mg (0.60 mmol) Na_2SO_3 in 1 ml H_2O werden bei 0 °C vereinigt. Zu der Mischung werden sofort 20 ml 0 °C kaltes Methanol gegeben und sodann eine Lösung von 266 mg (1.25 mmol) $[DABCO \cdot 2Me]Cl_2$ in 30 ml Methanol mit ebenfalls 0 °C. Dabei bildet sich ein dunkelroter Niederschlag, der sofort abgetrennt, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum über P_2O_5 getrocknet wird. Die Ausbeute beträgt 255 mg. Dunkelrote feinkristalline Substanz. Das IR-Spektrum und insbesondere die Debye-Scherrer-Aufnahme beweisen, daß das Produkt durch $[DABCO \cdot 2Me][Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$ verunreinigt ist. Die beste Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Analysenwerten ergibt sich für einen Kristallwassergehalt $x = 4$ des Hauptprodukts und ein Produktverhältnis von etwa 60 % Hauptprodukt und 40 % Nebenprodukt.

Analysen:

$[DABCO \cdot 2Me]_2[Fe(CN)_5NOSO_3] \cdot 4 H_2O$: $C_{21}H_{44}N_{10}O_8SFe$ (652.55)

Ber. C 38.65 H 6.80 N 21.46 S 4.91,

$[DABCO \cdot 2Me][Fe(CN)_5NO] \cdot 2 H_2O$: $C_{13}H_{22}N_8O_3Fe$ (394.22)

Ber. C 39.61 H 5.62 N 28.42 S 0.00,

Hauptprodukt : Nebenprodukt = 3 : 2

Ber. C 39.03 H 6.33 N 24.24 S 2.95,

Gef. C 38.97 H 6.30 N 24.05 S 3.16.

5.3.4. Verbindungen aus Kapitel 4.

5.3.4.1. Ausgangsverbindungen

SiCl_4 , NMe_4Cl , NEt_4Cl , Guanidin-hydrochlorid, KNCSe , NEt_4NCS , [18]Krone-6, NEt_4NCO (Fluka) und $\text{Si}(\text{NCS})_4$ (Merck) sind im Handel erhältlich. $\text{Si}(\text{NCS})_4$ (135), NMe_4NCS (136) und NMe_4NCO (137) wurden nach Literaturvorschriften dargestellt. Die Synthese von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$ ist in Abschnitt 5.3.3.1. beschrieben.

5.3.4.2. Siliciumkomplexe

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$

0.52 g (2.0 mmol) $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}](\text{SCN})_2$ und 0.52 g (2.0 mmol) $\text{Si}(\text{NCS})_4$ werden in 15 ml CH_3CN zum Sieden erhitzt. Dabei resultiert eine nahezu klare gelbe Lösung. Nach 1 h werden geringe Mengen an unlöslichen Produkten heiß abgefrittet. Die Verbindung scheidet sich erst bei mehrwöchigem Stehen im Kühlschrank in Form von schönen klaren Kristallen in geringen Mengen ab. Die Kristalle werden abgetrennt und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 0.08 g (0.15 mmol; 8%). Klare farblose dünne Kristallplättchen.

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_8\text{S}_6\text{Si}$ (518.80)

Ber. C 32.41 H 3.50 N 21.60 S 37.08,

Gef. C 30.67 H 3.66 N 21.57 S 37.57.

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

6.61 g (50.0 mmol) NMe_4NCS und 6.51 g (25.0 mmol) $\text{Si}(\text{NCS})_4$ werden in 100 ml CH_3CN zum Sieden erhitzt. Dabei resultiert eine nahezu klare Lösung. Nach 1.5 h werden geringe Mengen an unlöslichen Hydrolyseprodukten heiß abgefrittet. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert die Verbindung in Form von farblosen Kristallen aus. Zur Ausbeutesteigerung wird der Reaktionskolben zuletzt in den Kühlschrank (Gefrierfach) gestellt. Die Kristalle werden abgetrennt, mit wenig kaltem CH_3CN gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 8.19 g (15.6 mmol; 62%). Zur Reinigung wird die Ver-

bindung nochmals aus CH_3CN umkristallisiert. Klare farblose rhomboedrische Kristalle.

Analysen: $\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_8\text{S}_6\text{Si}$ (524.84)

Ber.	C 32.04	H 4.61	N 21.35	S 36.65	Si 5.35	NCS 66.39,
Gef.	C 32.10	H 4.87	N 21.22	S 37.44	Si 5.21	NCS 66.05.

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

3.77 g (20.0 mmol) NEt_4NCS und 2.60 g (10.0 mmol) $\text{Si}(\text{NCS})_4$ werden in 70 ml CH_3CN zum Sieden erhitzt. Dabei resultiert eine nahezu klare Lösung. Nach 2 h werden geringe Mengen an unlöslichen Hydrolyseprodukten heiß abfiltriert. Beim langsamen Abkühlen kristallisiert die Titelverbindung in Form von farblosen Kristallen aus. Zur Ausbeutesteigerung wird der Reaktionskolben zuletzt in den Kühlschrank (Gefrierfach) gestellt. Die Kristalle werden abgetrennt, mit wenig kaltem CH_3CN gewaschen und im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Ausbeute beträgt 5.21 g (8.2 mmol; 82 %). Zur Reinigung wird die Verbindung nochmals aus CH_3CN umkristallisiert. Klare farblose Kristalle.

Analysen: $\text{C}_{22}\text{H}_{40}\text{N}_8\text{S}_6\text{Si}$ (637.06)

Ber.	C 41.48	H 6.33	N 17.59	S 30.19	Si 4.41	NCS 54.70,
Gef.	C 41.26	H 6.46	N 17.64	S 30.23	Si 4.31	NCS 54.55.

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$

12.97 g (90.0 mmol) KNCSe werden in 200 ml CH_3CN gelöst. Nach Zugabe von 9.86 g (90.0 mmol) NMe_4Cl wird die Suspension 2 h unter Rückfluß erhitzt. Der danach vorliegende Niederschlag von KCl wird heiß abgefrittet und das Filtrat bis auf 0°C abgekühlt. Ein Teil des NMe_4NCSe kristallisiert dabei aus der Lösung aus. Zu der Suspension werden unter weiterer Eiskühlung und kräftigem Rühren 2.55 g (15.0 mmol) SiCl_4 zugetropft. Der Niederschlag wandelt sich dabei um und seine Menge nimmt rasch zu, wobei er anfangs farblos bleibt, aber bald eine Rosafärbung annimmt, die sich allmählich verstärkt. Nach kurzem Stehen wird in der Kälte abgefrittet. Das im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknete Produkt enthält Röntgen-Pulveraufnahmen zufolge neben $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ auch NMe_4Cl und geringe Mengen NMe_4NCSe . Zum Weglösen dieser Nebenprodukte wird das Gemisch zweimal mit je 75 ml H_2O kurz behandelt und filtriert. Der

Rückstand wird mit 75 ml MeOH und anschließend mit 75 ml Et₂O gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Die lilarote Substanz enthält nunmehr als einziges kristallines Produkt [NMe₄]₂[Si(NCSe)₆]. Die Ausbeute beträgt 5.25 g (6.5 mmol; 43 %). Zur Entfernung von röntgenamorphem Selen und Kieselsäure wird aus 40 °C warmem CH₃CN umkristallisiert (50 ml/g). Klare farblose rhomboedrische Kristalle.

Analysen: C₁₄H₂₄N₈Se₆Si (806.24)

Ber. C 20.86 H 3.00 N 13.90 Si 3.48,

Gef. C 20.83 H 3.51 N 13.60 Si 3.19.

[NEt₄]₂[Si(NCSe)₆]

4.32 g (30.0 mmol) KNCSe werden in 25 ml CH₃CN gelöst. Nach Zugabe von 4.97 g (30.0 mmol) NEt₄Cl wird 1 h unter Rückfluß erhitzt. Das ausgefallene KCl wird heiß abgefrittet und das Filtrat bis auf 0 °C abgekühlt. Zu der NEt₄NCSe-Lösung wird unter weiterer Eiskühlung eine Lösung von 0.85 g (5.0 mmol) SiCl₄ in 25 ml CH₃CN zugetropft. Dabei fällt sofort ein farbloser Niederschlag aus, der sich allmählich rosa verfärbt. Das kristalline Produkt wird in der Kälte abgetrennt, mit wenig kaltem CH₃CN gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. Es handelt sich um reines [NEt₄]₂[Si(NCSe)₆] in seiner orthorhombischen Modifikation. Die Ausbeute beträgt 1.84 g (2.0 mmol; 40 %). Zur Reinigung werden die Kristalle aus 30 °C warmem CH₃CN umkristallisiert (100 ml/g). Aus der reinen Lösung kristallisiert die Verbindung in ihrer tetragonalen Modifikation aus. Klare farblose Kristalle.

Analysen: C₂₂H₄₀N₈Se₆Si (918.46)

Ber. C 28.77 H 4.39 N 12.20 Si 3.06,

Gef. C 27.58 H 4.12 N 11.41 Si 3.36.

6. Zusammenfassung

Nach Regeln, die F. Basolo 1968 aufgestellt hat (1), lassen sich schwerlösliche, gut kristalline Salze vor allem dann isolieren, wenn Kation und Anion etwa gleiche Größe, entgegengesetzt gleiche Ladung und eine ähnliche Form haben. Zur Stabilisierung von Komplexanionen werden häufig quartäre Ammoniumionen, insbesondere $[\text{NMe}_4]^+$ und $[\text{NEt}_4]^+$ verwendet. Größere und vor allem höher geladene quartäre Ammoniumionen haben dagegen bislang vergleichsweise geringe Anwendung gefunden. Die Problemstellung der vorliegenden Arbeit war es, zu untersuchen, inwieweit das Ammoniummonokation $[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ sowie die Ammoniumdikationen $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ und $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ zur Isolierung und Stabilisierung von Komplexanionen geeignet sind. Als weitere Aufgabenstellung ergaben sich Versuche zur Isolierung neuer hexakoordinierter Silicat-Anionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$.

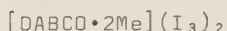
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]^+$ wurde mit Alkalihexacyanoferraten(III) bzw. -cobaltaten(III) zu folgenden Salzen umgesetzt, die größtenteils auch röntgenographisch untersucht wurden ($\text{M} = \text{Fe}$ oder Co):

$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,	Kristalldaten nicht ermittelt
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Na}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$,	monoklin, Raumgruppe $\text{P2}_1/\text{a}$
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{K}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Rb}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	} monoklin, RG $\text{P2}_1/\text{n}$
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$	
$[\text{Urotropin} \cdot \text{Me}]_2 \text{Cs}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$,	orthorhombisch, RG Pmn2_1 oder Pmnm

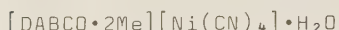
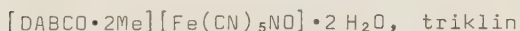
Die Qualität der erhaltenen Kristalle von $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}]_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ($x = 3 - 4$) reichte nicht aus zur röntgenographischen Ermittlung aller Gitterkonstanten. Die Verbindung kristallisiert vermutlich im monoklinen oder triklinen System. Isolierungsversuche von $[\text{Urotropin} \cdot 2\text{Me}][\text{SnCl}_6]$ blieben erfolglos.

Neue $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze wurden von einer Reihe mehr oder weniger stabiler bekannter (Komplex)anionen verschiedener Ladung, Größe, Form (und Koordinationszahl) hergestellt und überwiegend analytisch, IR-spektroskopisch und röntgenographisch charakterisiert.

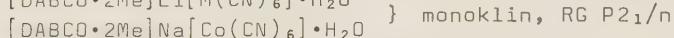
Es wurden folgende neue $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze mit Monoanionen synthetisiert:



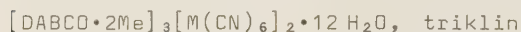
Erstmals hergestellte $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze bekannter Dianionen sind:



Besonders genau wurden die Umsetzungsprodukte von $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ mit Alkalihexacyanoferraten(III) und -cobaltaten(III) untersucht:



Das K^+ -haltige Salz hat eine Überstruktur mit einer a-Achse der $\sqrt{3}$ fachen Länge der a-Achse des NH_4^+ -haltigen Salzes. Die größeren Alkaliionen Rb^+ und Cs^+ werden ebenso wie H_3O^+ nicht ins Gitter eingebaut. Bei entsprechenden Ansätzen erhält man:



Trocknung über P_2O_5 bewirkt eine Entwässerung bis zum Monohydrat:



Aus warmem Wasser ließ sich auch ein 8-Hydrat isolieren:



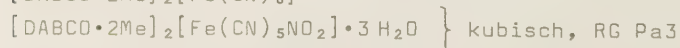
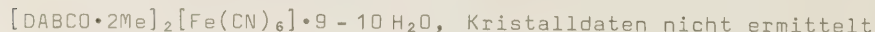
Von allen Dimethyldabconium-hexacyanoferraten(III) und -hexacyanocobaltaten(III) sind die Li^+ -haltigen, $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]\text{Li}[\text{M}(\text{CN})_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$, bei weitem die am schlechtesten löslichen. Eine gesättigte wäßrige $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]_3[\text{M}(\text{CN})_6]_2$ -Lösung eignet sich deshalb als spezifisches Reagenz zum qualitativen Li-Nachweis.

Ein weiteres Trianion, $[\text{Ni}(\text{CN})_5]^{3-}$, ließ sich als

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salz stabilisieren:



Einige tetraanionische Fe - CN-Derivate des Typs $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]^{4-}$ wurden als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze isoliert:



Das letzte Salz in dieser Aufzählung ließ sich nicht in reiner Form isolieren. Einkristalle wurden nur von den $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ -Salzen erhalten.

Versuche, schwerlösliche $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze nicht komplexer Borat- oder Phosphat-Oligo- oder -Polyanionen zu isolieren, mißlangen.

Die Regeln für die Bildung schwerlöslicher, gut kristalliner Salze konnten für das $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Kation präzisiert werden: Aufgrund seiner Form, näherungsweise ein Rotationsellipsoid mit einem Durchmesser von 750 pm in der langen und 610 pm in den kurzen Achsen, ist $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ gut geeignet zur Isolierung bzw. Stabilisierung von Komplexdianionen. Die Anionengröße sollte aber nicht zu sehr von der Größe des Kations abweichen. Wegen seiner relativ starren Struktur, die nur eine geringfügige und eher unerwünschte Verdrillung zuläßt, ist $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ nämlich nur in geringem Maße zur Anpassung an ein möglichst günstiges Kristallgitter befähigt. Auch Mono-, Tri- und Tetraanionen lassen sich als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze isolieren. Da Kation und Anion dabei im Verhältnis 1:2, 3:2 bzw. 2:1 vorliegen, sind günstige Komplexmonoanionen zum Ausgleich etwas kleiner, Tri- und Tetraanionen etwas größer als $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$. Im Falle der Trianionen besteht aber auch die Möglichkeit, daß anwesende einwertige Kationen unter Bildung eines 1:1:1-Salzes eingebaut werden. Im Gegensatz zu den annähernd kugelförmigen Komplexanionen bilden nicht kugelförmige Oligo- oder Polyanionen normalerweise keine schwerlöslichen $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze. Gut kristalline $[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}]^{2+}$ -Salze wurden von Komplexanionen der Koordinationszahlen 4, 5 und 6 erhalten. Ein besonderer stabilisierender Einfluß gleicher Kationen- und Anionensymmetrie war nicht nachweisbar.

Das Dimethyldabconium-Dikation war nicht besser, sondern eher weniger geeignet als die Monokationen $[\text{NMe}_4]^+$ und $[\text{NEt}_4]^+$ zur Stabilisierung neuer hexakoordinierter Silicat-Dianionen des Typs $[\text{SiX}_6]^{2-}$ (X^- = negativ geladener einzähniger Ligand). Folgende kristalline Salze des neuen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ -Anions wurden dargestellt und charakterisiert:

$[\text{DABCO} \cdot 2\text{Me}][\text{Si}(\text{NCS})_6]$, triklin

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, rhomboedrisch, RG $\bar{R}3$

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$, tetragonal, RG $\text{P}4_2/\text{m}$

Vom ebenfalls erstmals synthetisierten $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ -Anion wurden die folgenden Salze untersucht:

$[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, rhomboedrisch, RG $R\bar{3}$

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, tetragonale Modifikation, RG $P4_2/m$

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, orthorhombische Modifikation, RG $Pmnb$ oder $P2_1nb$

Die $[\text{NMe}_4]^+$ -Salze von $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und $[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ sind iso-

typ, ebenso die tetragonalen $[\text{NEt}_4]^+$ -Salze. Röntgenstruktur-

analysen von $[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$ und $[\text{NMe}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$ zeigten,

daß Silicium mit sechs linearen oder schwach gewinkelten NCS-

bzw. NCSe-Gruppen nahezu oktaedrisch über den Stickstoff koor-

diniert ist. Die IR-Spektren der beiden Ionen $[\text{Si}(\text{NCS})_6]^{2-}$ und

$[\text{Si}(\text{NCSe})_6]^{2-}$ wurden im Zusammenhang mit ihrer Struktur disku-

tiert. Die Stabilität dieser Komplexanionen in CH_3CN -Lösung

wurde durch Messung der Konzentrationsabhängigkeit ihrer Leit-

fähigkeit untersucht. Syntheseveruche reiner kristalliner

Salze des neuen $[\text{Si}(\text{NCO})_6]^{2-}$ -Anions scheiterten. Lediglich

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCO})_6]$ (tetragonal, RG $P4_2/m$) konnte als Bestandteil

eines Produktgemisches nachgewiesen werden. Völlig erfolglos

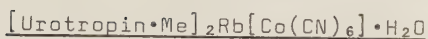
blieben Syntheseveruche von $[\text{SiCl}_6]^{2-}$ -Salzen. Die Reihe der

hexakoordinierten dianionischen Siliciumkomplexe des Typs

$[\text{SiX}_6]^{2-}$ konnte also in der vorliegenden Arbeit um die Glieder

$[\text{Si}(\text{NCX})_6]^{2-}$ ($X = \text{S}, \text{Se}$ sowie bedingt O) erweitert werden.

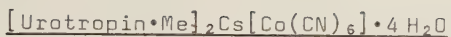
7. Anhang: Röntgenographische Tabellen



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

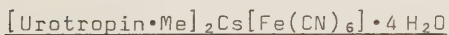
Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	3	10.679	827.8	1 2 0
2	2	12.693	696.8	-1 1 1
3	1	16.413	539.6	1 3 1
4	3	17.028	520.3	2 1 0
5	10	18.050	491.0	-1 4 1
6	5	18.626	476.0	1 5 0/1 4 1
7	5	18.978	467.2	0 0 2
8	1	19.256	460.6	0 1 2
9	3	19.811	447.8	-2 2 1
10	1	20.094	441.5	2 1 1
11	1	20.526	432.3	-1 1 2
12	1	20.908	424.5	2 2 1
13	2	21.200	418.7	1 5 1
14	1	21.374	415.4	2 4 0
15	1	21.652	410.1	1 6 0
16	1	22.966	386.9	-2 4 1
17	1	23.507	378.1	1 3 2
18	1	24.489	363.2	-2 0 2
19	1	24.792	358.8	-2 1 2/1 7 0
20	2	26.478	336.3	2 1 2
21	1	26.667	334.0	0 8 0
22	1	27.158	328.1	-3 2 1
23	1	29.376	303.8	
24	1	29.757	300.0	-2 5 2
25	1	30.636	291.6	1 1 3
26	1	31.275	285.8	1 9 0
27	1	31.375	284.9	-3 2 2
28	1	31.776	281.4	
29	1	32.287	277.0	
30	1	32.903	272.0	3 1 2

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
31	1	33.220	269.5	
32	1	33.443	267.7	2 8 1
33	1	33.875	264.4	
34	1	34.252	261.6	3 3 2
35	1	34.783	257.7	
36	1	35.983	249.4	-4 3 1
37	1	36.395	246.7	3 7 1
38	1	37.189	241.6	1 9 2/4 3 1
39	1	40.120	224.6	
40	1	47.780	190.2	



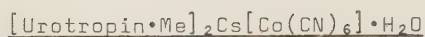
Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	10	25.75	6.4375	0.01257	863.9	1 1 0
2	20	32.4	8.10	0.01985	687.5	1 0 1
3	100	43.3	10.825	0.03527	515.8	0 3 0 / 1 2 1
4	10	44.9	11.225	0.03789	497.6	2 1 0
5	30	49.3	12.325	0.04556	453.8	0 0 2
6	20	51.5	12.875	0.04965	434.7	2 1 1 / 2 2 0
7	30	54.3	13.575	0.05509	412.7	1 3 1
8	10	57.4	14.35	0.06143	390.8	2 2 1
9	15	65.8	16.45	0.08019	342.1	2 0 2 / 0 3 2
10	20	79.6	19.90	0.11586	284.6	1 5 1
11	10	~83.4	20.85	0.12668	272.2	3 1 2



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	10	25.6	6.40	0.01243	869.0	1 1 0
2	30	32.4	8.10	0.01985	687.5	1 0 1
3	100	43.2	10.80	0.03511	516.9	1 2 1
4	10	44.8	11.20	0.03773	498.7	2 1 0
5	40	49.2	12.30	0.04538	454.7	0 0 2
6	20	51.5	12.875	0.04965	434.7	2 1 1 / 2 2 0
7	30	53.9	13.475	0.05430	415.7	1 3 1
8	15	57.1	14.275	0.06080	392.8	2 2 1
9	15	65.4	16.35	0.07924	344.1	2 0 2
10	20	~79.3	19.825	0.11502	285.6	1 5 1
11	10	~82.8	20.70	0.12494	274.0	3 1 2



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	3	8.933	989.2	1 1 0
2	2	10.575	835.9	1 2 0
3	4	12.683	697.4	-1 1 1
4	2	12.871	687.2	1 3 0
5	3	13.338	663.3	1 1 1
6	3	16.220	546.0	1 3 1
7	6	16.865	525.3	2 1 0
8	10	17.936	494.1	-1 4 1
9	7	18.353	483.0	1 5 0/1 4 1
10	7	18.963	467.6	0 0 2
11	1	19.256	460.6	0 1 2
12	4	19.801	448.0	-2 2 1
13	2	20.481	433.3	-1 5 1
14	4	20.595	430.9	2 2 1
15	4	20.828	426.1	1 5 1
16	3	21.136	420.0	2 4 0
17	1	21.329	416.2	1 6 0
18	1	22.560	393.8	-1 3 2
19	1	22.822	389.3	-2 4 1
20	2	23.284	381.7	1 3 2
21	1	23.586	376.9	2 4 1
22	1	24.410	364.4	1 7 0
23	2	24.836	358.2	-2 1 2
24	1	25.794	345.1	3 2 0
25	2	26.161	340.4	2 1 2
26	1	26.722	333.3	2 2 2
27	1	27.044	329.4	-3 2 1
28	1	27.451	324.6	0 6 2
29	1	27.987	318.5	3 2 1
30	2	29.371	303.8	
31	1	29.718	300.4	
32	1	30.273	295.0	

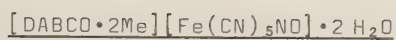
Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
33	1	30.378	294.0	-3 2 2
34	1	30.799	290.1	
35	1	31.370	284.9	
36	1	32.411	276.0	
37	1	32.972	271.4	
38	1	33.781	265.1	-4 3 1
39	1	34.475	259.9	
40	1	35.760	250.9	
41	1	36.742	244.4	
42	1	37.327	240.7	
43	1	40.810	220.9	4 3 1
44	1	47.581	191.0	
45	1	47.973	189.5	

[Urotropin·Me]₂Cs[Fe(CN)₆]·H₂O

Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	3	8.936	988.8	1 1 0
2	2	10.538	838.8	1 2 0
3	3	12.657	698.8	-1 1 1
4	2	12.841	688.8	1 3 0
5	2	13.267	666.8	1 1 1
6	3	16.130	549.0	1 3 1
7	5	16.845	525.9	2 1 0
8	10	17.886	495.5	-1 4 1
9	5	18.323	483.8	1 5 0/1 4 1
10	7	18.879	469.7	0 0 2
11	1	19.132	463.5	0 1 2
12	1	19.603	452.5	0 6 0
13	3	19.747	449.2	-2 2 1

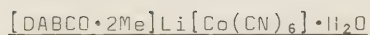
Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
14	1	20.412	434.7	-1 5 1
15	3	20.531	432.2	2 2 1
16	3	20.789	426.9	1 5 1
17	2	21.062	421.5	2 4 0
18	1	21.340	416.0	1 6 0
19	1	22.535	394.2	-1 3 2
20	1	22.793	389.8	-2 4 1
21	1	23.215	382.8	1 3 2
22	1	23.478	378.6	2 4 1
23	1	24.361	365.1	1 7 0
24	1	24.783	359.0	-2 1 2
25	1	25.726	346.0	3 2 0
26	1	25.994	342.5	2 1 2
27	1	26.182	340.1	0 8 0
28	1	26.653	334.2	2 2 2
29	1	27.035	329.5	-3 2 1
30	1	27.373	325.5	0 6 2
31	1	27.879	319.8	3 2 1
32	2	29.273	304.8	
33	2	29.630	301.2	-2 5 2
34	2	30.221	295.5	
35	2	30.672	291.2	
36	2	31.317	285.4	-3 2 2
37	1	32.339	276.6	
38	2	32.855	272.4	
39	1	33.699	265.7	
40	1	34.369	260.7	
41	1	35.698	251.3	-4 3 1
42	1	36.601	245.3	4 3 1



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	20	21.1	5.275	0.00845	1053.6	0 1 0
2	30	25.1	6.275	0.01195	886.2	1 0 0
3	2	31.4	7.85	0.01865	709.2	0 -1 1
4	5	32.4	8.10	0.01985	687.5	-1 0 1
5	100	34.15	8.5375	0.02204	652.5	-1 1 1
6	80	37.7	9.425	0.02682	591.5	1 -1 1
7	100	38.6	9.65	0.02810	577.9	1 1 0
8	15	42.55	10.6375	0.03408	524.7	0 2 0/1 1 -1
9	5	46.8	11.70	0.04112	477.7	-1 2 1
10	30	47.7	11.925	0.04270	468.8	0 -2 1
11	50	49.9	12.475	0.04666	448.4	-2 1 1/0 0 2
12	20	50.75	12.6875	0.04824	441.0	2 0 0/0 2 1
13	40	52.3	13.075	0.05118	428.2	-2 2 0/-1 0 2
14	10	56.3	14.075	0.05914	398.3	2 -1 1
15	25	58.8	14.70	0.06439	381.7	1 1 -2/-1 3 0
16	3	60.1	15.025	0.06721	373.6	2 0 1
17	2	~62.0	15.50	0.07142	362.5	2 1 0
18	15	63.95	15.9875	0.07586	351.7	0 3 0
19	60	65.3	16.325	0.07901	344.6	
20	60	67.95	16.9875	0.08536	331.5	1 1 2
21	5	~71.0	17.75	0.09294	317.7	-3 1 0
22	20	73.7	18.425	0.09990	306.5	2 1 -2
23	2	76.5	19.125	0.10734	295.7	2 -2 2
24	5	77.6	19.40	0.11033	291.6	2 0 2
25	3	79.05	19.7625	0.11433	286.5	-3 3 0 u. a.
26	4	80.2	20.05	0.11754	282.5	1 1 -3
27	5	81.5	20.375	0.12122	278.2	1 2 2/-2 4 0
28	4	84.95	21.2375	0.13121	267.4	-2 4 1
29	25	86.6	21.65	0.13611	262.6	2 -4 1/2 1 2
30	7	89.9	22.475	0.14614	253.4	1 2 -3/-3 3 2
31	2	~93.35	23.3375	0.15693	244.5	-3 4 1
32	3	94.25	23.5625	0.15980	242.3	3 1 -2

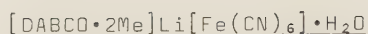
Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
33	2	95.8	23.95	0.16479	238.6	2 -1 3
34	4	97.2	24.30	0.16934	235.4	2 3 -1
35	12	102.15	25.5375	0.18585	224.7	
36	1	103.15	25.7875	0.18926	222.7	-1 1 4
37	3	104.4	26.10	0.19355	220.2	2 3 1
38	2	106.0	26.50	0.19909	217.1	4 -3 1
39	2	107.65	26.9125	0.20487	214.0	-3 5 0/-4 4 1
40	2	116.25	29.0625	0.23597	199.4	4-2 2/1 1 4
41	3	119.75	29.9375	0.24906	194.1	3 3-1/-4 5 0



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK _{α} -Strahlung

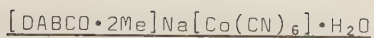
Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
1	10	28.95	7.2375	0.01587	768.9	0 2 0
2	5	30.55	7.6375	0.01766	728.8	2 0 0
3	5	31.6	7.90	0.01889	704.8	-1 0 1
4	5	32.15	8.0375	0.01955	692.8	1 0 1
5	5	33.8	8.45	0.02159	659.2	2 1 0
6	10	34.8	8.70	0.02288	640.4	-1 1 1
7	10	35.2	8.80	0.02340	633.2	1 1 1
8	10	40.35	10.0875	0.03068	553.0	0 2 1
9	50	42.2	10.55	0.03352	529.0	2 2 0
10	100	43.2	10.80	0.03511	516.9	-1 2 1/1 2 1
11	20	53.5	13.375	0.05351	418.7	-3 0 1
12	30	54.55	13.6375	0.05559	410.8	3 0 1/3 2 0
13	20	56.15	14.0375	0.05883	399.3	0 0 2
14	20	63.5	15.875	0.07482	354.1	4 1 0/3 3 0
15	5	65.25	16.3125	0.07889	344.9	-2 1 2

Nr.	I	4 θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
16	5	66.55	16.8375	0.08198	338.3	2 1 2
17	2	68.4	17.10	0.08646	329.4	4 2 0
18	5	70.2	17.55	0.09093	321.2	-2 2 2 u. a.
19	5	71.4	17.85	0.09396	316.0	2 2 2
20	1	73.6	18.40	0.09963	306.9	-4 2 1
21	2	74.9	18.725	0.10306	301.7	3 4 0
22	5	76.15	19.0375	0.10640	297.0	4 3 0
23	15	77.75	19.4375	0.11074	291.1	-2 3 2
24	15	78.75	19.6875	0.11349	287.5	2 3 2
25	2	80.0	20.00	0.11698	283.2	-3 4 1
26	3	80.8	20.20	0.11923	280.5	3 4 1
27	5	81.85	20.4625	0.12222	277.1	0 4 2
28	10	83.45	20.8625	0.12683	272.0	5 2 0 u. a.
29	5	87.3	21.825	0.13822	260.5	1 0 3/-2 4 2
30	4	88.3	22.075	0.14124	257.7	2 4 2
31	3	89.9	22.475	0.14614	253.4	5 3 0
32	3	90.3	22.575	0.14737	252.3	4 2 2
33	2	91.65	22.9125	0.15157	248.8	-1 2 3
34	3	~98.8	24.70	0.17461	231.8	5 4 0 u. a.



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	10	28.9	7.225	0.01582	770.2	0 2 0
2	5	30.3	7.575	0.01738	734.8	2 0 0
3	10	31.8	7.95	0.01913	700.4	1 0 1
4	5	33.8	8.45	0.02159	659.2	2 1 0
5	20	34.8	8.70	0.02288	640.4	-1 1 1/1 1 1
6	10	40.15	10.0375	0.03038	555.8	0 2 1
7	50	42.15	10.5375	0.03344	529.7	2 2 0
8	100	43.05	10.7625	0.03487	518.7	-1 2 1/1 2 1
9	20	53.15	13.2875	0.05283	421.5	-3 0 1
10	30	54.35	13.5875	0.05519	412.3	3 0 1/3 2 0
11	20	55.65	13.9125	0.05781	402.9	0 0 2
12	20	63.3	15.825	0.07437	355.2	4 1 0/3 3 0
13	5	64.75	16.1875	0.07772	347.5	-2 1 2
14	5	66.05	16.5125	0.08078	340.8	2 1 2/2 4 0
15	2	69.8	17.45	0.08992	323.0	-2 2 2/4 1 1
16	2	71.0	17.75	0.09294	317.7	2 2 2
17	5	75.95	18.9875	0.10586	297.7	4 3 0
18	15	77.3	19.325	0.10951	292.7	-2 3 2
19	15	78.35	19.5875	0.11239	288.9	2 3 2
20	5	80.5	20.125	0.11838	281.5	3 4 1
21	5	81.5	20.375	0.12122	278.2	0 4 2
22	15	83.05	20.7625	0.12567	273.2	5 2 0 u. a.
23	5	86.9	21.725	0.13701	261.7	-2 4 2 u. a.
24	4	87.9	21.975	0.14003	258.9	2 4 2
25	3	89.5	22.375	0.14491	254.5	5 3 0
26	2	90.8	22.70	0.14892	251.0	-1 2 3
27	3	98.6	24.65	0.17395	232.2	5 4 0 u. a.



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	5	12.070	732.7	1 0 1
2	2	13.367	661.8	-1 1 1
3	4	13.462	657.2	1 1 1
4	4	13.597	650.7	1 2 0
5	2	13.711	645.3	2 1 0
6	4	16.021	552.7	0 2 1
7	8	17.183	515.6	-1 2 1/1 2 1
8	10	17.393	509.4	2 2 0
9	7	20.182	439.6	-2 2 1
10	3	20.356	435.9	2 2 1
11	5	20.700	428.7	0 0 2
12	4	21.124	420.2	-3 0 1
13	4	21.289	417.0	3 0 1
14	5	22.202	400.1	2 3 0/3 2 0
15	4	25.031	355.5	2 1 2
16	1	27.031	329.6	-2 2 2
17	1	27.250	327.0	2 2 2
18	3	27.630	322.6	4 2 0
19	3	30.408	293.7	-3 2 2/-2 3 2
20	5	30.643	291.5	2 3 2/3 2 2
21	8	30.957	288.6	3 4 0/4 3 0
22	2	32.374	276.3	-1 1 3
23	5	32.928	271.8	-1 4 2/1 4 2
24	1	33.207	269.6	4 1 2
25	5	33.456	267.6	-3 3 2
26	3	33.701	265.7	3 3 2
27	4	34.918	256.7	4 2 2/-5 2 1
28	1	35.841	250.3	-2 2 3
29	4	36.604	245.3	-4 4 1
30	1	37.018	242.6	-1 3 3
31	1	37.283	241.0	0 6 0
32	2	37.562	239.3	3 4 2

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
33	1	37.861	237.4	5 3 1 u. a.
34	1	39.328	228.9	-1 6 1/1 6 1
35	1	39.473	228.1	-5 2 2
36	5	40.825	220.9	-2 6 1/2 6 1
37	4	42.117	214.4	0 0 4
38	3	43.513	207.8	-1 6 2/1 6 2
39	3	47.918	189.7	4 4 3
40	3	49.235	184.9	5 6 0
41	1	49.425	184.2	0 4 4
42	3	50.927	179.2	7 4 0/-2 6 3
43	3	51.191	178.3	2 6 3
44	1	53.032	172.5	-3 4 4
45	3	53.311	171.7	3 4 4
46	2	55.022	166.8	0 8 2
47	1	55.446	165.6	
48	3	58.524	157.6	



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	20	30.5	7.625	0.01761	730.0	1 1 0
2	15	34.55	8.6375	0.02255	645.0	1 1 1
3	100	44.75	11.1875	0.03764	499.3	1 1 2
4	5	48.2	12.05	0.04358	464.0	2 0 2
5	60	53.25	13.3125	0.05302	420.7	3 0 0
6	2	57.6	14.40	0.06185	389.5	2 1 2/1 1 3
7	3	61.6	15.40	0.07052	364.8	2 2 0
8	3	62.6	15.65	0.07277	359.1	3 0 2
9	20	63.8	15.95	0.07551	352.5	2 2 1
10	25	70.05	17.5125	0.09055	321.9	2 2 2
11	3	72.8	18.20	0.09755	310.1	1 1 4/3 0 3
12	40	79.5	19.875	0.11558	284.9	2 2 3
13	3	81.35	20.3375	0.12079	278.7	2 1 4
14	10	82.35	20.5875	0.12365	275.5	4 1 0
15	30	84.05	21.0125	0.12857	270.1	4 1 1
16	20	85.5	21.375	0.13284	265.8	3 0 4
17	25	89.05	22.2625	0.14353	255.7	4 1 2
18	10	91.3	22.825	0.15048	249.7	2 2 4
19	3	~93.5	23.375	0.15741	244.1	
20	2	104.95	26.2375	0.19545	219.1	2 2 5
21	5	107.2	26.80	0.20329	214.8	4 1 4 u. a.
22	15	109.7	27.425	0.21214	210.3	6 0 0
23	5	117.05	29.2625	0.23894	198.2	3 3 4
24	10	119.8	29.95	0.24924	194.0	5 2 2 u. a.
25	3	123.2	30.80	0.26219	189.2	1 1 7
26	5	126.3	31.575	0.27417	185.0	5 2 3
27	5	133.5	33.375	0.30263	176.1	4 4 2/4 1 6
28	3	135.0	33.75	0.30866	174.4	5 2 4
29	5	146.3	36.575	0.35507	162.6	7 1 2
30	2	148.0	37.00	0.36218	161.0	4 4 4
31	4	149.9	37.475	0.37017	159.2	6 3 0
32	3	158.6	39.65	0.40717	151.8	4 4 5
33	5	168.4	42.10	0.44947	144.5	6 3 4

[DABCO·2Me]K[Fe(CN)₆]

Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	10	30.4	7.60	0.01749	732.4	1 1 0
2	10	34.5	8.625	0.02249	645.9	1 1 1
3	2	36.9	9.225	0.02570	604.2	1 0 2
4	100	44.6	11.15	0.03740	500.9	1 1 2
5	2	47.9	11.975	0.04305	466.9	2 0 2
6	60	53.0	13.25	0.05253	422.6	3 0 0
7	5	57.7	14.425	0.06206	388.8	1 1 3
8	5	61.3	15.325	0.06985	366.5	2 2 0
9	15	63.6	15.90	0.07505	353.6	2 2 1
10	20	69.8	17.45	0.08992	323.0	2 2 2
11	5	72.6	18.15	0.09704	311.0	1 1 4/3 0 3
12	50	79.2	19.80	0.11474	286.0	2 2 3
13	10	82.0	20.50	0.12265	276.6	4 1 0
14	25	83.65	20.9125	0.12741	271.4	4 1 1
15	30	85.2	21.30	0.13195	266.7	3 0 4
16	15	88.7	22.175	0.14246	256.6	4 1 2
17	10	90.9	22.725	0.14923	250.7	2 2 4
18	5	~93.2	23.30	0.15646	244.9	
19	5	104.5	26.125	0.19389	220.0	2 2 5
20	5	106.7	26.675	0.20154	215.8	4 1 4 u. a.
21	15	109.2	27.30	0.21036	211.2	6 0 0
22	3	115.1	28.775	0.23172	201.2	3 0 6/5 2 1
23	10	116.5	29.125	0.23689	199.0	3 3 4
24	15	119.3	29.825	0.24736	194.8	5 2 2 u. a.
25	10	122.7	30.675	0.26027	189.9	1 1 7
26	10	125.9	31.475	0.27262	185.5	5 2 3
27	10	132.9	33.225	0.30023	176.8	4 4 2/4 1 6
28	10	145.6	36.40	0.35215	163.2	7 1 2
29	5	148.9	37.225	0.36596	160.1	4 1 7/6 3 0
30	5	157.9	39.475	0.40417	152.4	4 4 5
31	5	167.8	41.95	0.44687	144.9	6 3 4
32	5	170.0	42.50	0.45642	143.4	

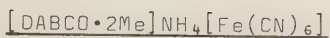
Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
33	2	173.4	43.35	0.47122	141.1	
34	5	182.1	45.525	0.50916	135.7	8 2 2
35	2	194.0	48.50	0.56093	129.3	
36	2	207.0	51.75	0.61672	123.3	
37	2	219.0	54.75	0.66690	118.6	10 1 2
38	2	223.0	55.75	0.68325	117.2	9 3 0



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK _{α} -Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
1	30	30.3	7.575	0.01738	734.8	1 0 0
2	2	31.85	7.9625	0.01919	699.3	0 0 2
3	30	34.27	8.5675	0.02219	650.2	1 0 1
4	100	44.2	11.05	0.03674	505.4	1 0 2
5	40	52.8	13.20	0.05214	424.2	1 1 0
6	5	62.0	15.50	0.07142	362.5	1 1 2
7	20	63.35	15.8375	0.07448	354.9	2 0 1
8	10	69.35	17.3375	0.08880	325.1	2 0 2
9	5	71.8	17.95	0.09498	314.3	1 0 4/1 1 3
10	30	78.5	19.625	0.11280	288.4	2 0 3
11	10	81.7	20.425	0.12179	277.6	2 1 0
12	10	83.25	20.8125	0.12625	272.6	2 1 1
13	10	84.25	21.0625	0.12916	269.5	1 1 4
14	10	88.15	22.0375	0.14079	258.2	2 1 2
15	10	90.02	22.505	0.14651	253.1	2 0 4
16	1	93.1	23.275	0.15614	245.1	3 0 0
17	3	99.1	24.775	0.17561	231.2	3 0 2
18	2	103.35	25.8375	0.18994	222.3	2 0 5/1 0 6
19	7	105.9	26.475	0.19874	217.3	2 1 4/3 0 3
20	8	108.7	27.175	0.20858	212.1	2 2 0

Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
21	2	109.9	27.475	0.21285	210.0	2 2 1
22	5	113.6	28.40	0.22622	203.7	3 1 0 u. a.
23	5	115.5	28.875	0.23319	200.6	3 0 4
24	5	118.5	29.625	0.24435	196.0	2 0 6/3 1 2
25	5	120.65	30.1625	0.25246	192.8	1 0 7
26	2	124.9	31.225	0.26874	186.9	3 1 3
27	4	131.55	32.8875	0.29484	178.4	2 1 6
28	4	133.55	33.3875	0.30283	176.0	3 1 4
29	5	140.25	35.0625	0.33002	168.6	3 2 0
30	5	144.95	36.2375	0.34944	163.9	3 2 2
31	2	146.3	36.575	0.35507	162.6	4 0 4
32	3	148.6	37.15	0.36470	160.4	4 1 0
33	1	153.1	38.275	0.38370	156.4	4 1 2
34	5	156.6	39.15	0.39861	153.4	4 0 5/3 1 6
35	3	158.6	39.65	0.40717	151.8	3 2 4 u. a.
36	2	163.6	40.90	0.42869	147.9	2 1 8
37	3	166.6	41.65	0.44166	145.8	4 1 4
38	2	169.1	42.275	0.45251	144.0	5 0 2
39	2	177.0	44.25	0.48691	138.8	4 2 0
40	4	181.4	45.35	0.50611	136.2	4 2 2
41	2	193.4	48.35	0.55834	129.6	5 1 2
42	2	218.0	54.50	0.66278	119.0	4 3 2
43	1	221.8	55.45	0.67837	117.6	5 2 0



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	20	30.15	7.5375	0.01721	738.4	1 0 0
2	30	34.1	8.525	0.02198	653.4	1 0 1
3	100	43.98	10.995	0.03638	507.9	1 0 2
4	40	52.6	13.15	0.05176	425.8	1 1 0
5	5	61.7	15.425	0.07074	364.2	1 1 2
6	20	63.02	15.755	0.07373	356.7	2 0 1
7	10	69.0	17.25	0.08794	326.6	2 0 2
8	5	71.6	17.90	0.09447	315.2	1 0 4/1 1 3
9	30	78.15	19.5375	0.11184	289.6	2 0 3
10	10	81.26	20.315	0.12053	279.0	2 1 0
11	10	82.94	20.735	0.12535	273.6	2 1 1
12	10	83.92	20.98	0.12819	270.5	1 1 4
13	10	87.74	21.935	0.13954	259.3	2 1 2
14	10	89.56	22.39	0.14509	254.3	2 0 4
15	5	105.3	26.325	0.19666	218.4	2 1 4/3 0 3
16	8	108.16	27.04	0.20667	213.1	2 2 0
17	3	109.5	27.375	0.21143	210.7	2 2 1
18	3	113.0	28.25	0.22403	204.7	3 1 0 u. a.
19	3	115.0	28.75	0.23135	201.4	3 0 4
20	3	118.0	29.50	0.24248	196.7	2 0 6/3 1 2
21	3	120.1	30.025	0.25038	193.6	1 0 7

Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α -Strahlung

Nr.	I	2θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
1	15	17.05	4.2625	0.00552	1303.2	1 1 0
2	30	20.9	5.225	0.00829	1063.7	0 2 0 / -1 1 0
3	5	26.3	6.575	0.01311	846.0	0 0 1
4	5	28.3	7.075	0.01517	786.4	1 1 -1
5	2	32.4	8.10	0.01985	687.5	1 0 1
6	60	34.2	8.55	0.02210	651.5	1 1 1
7	100	38.5	9.625	0.02796	579.3	-1 3 0 / 2 2 -1
8	5	42.05	10.5125	0.03329	530.9	-2 2 0
9	7	43.8	10.95	0.03608	509.9	2 0 1
10	7	45.75	11.4375	0.03932	488.5	1 3 1 / 0 -4 1
11	3	48.5	12.125	0.04412	461.2	2 4 -1
12	15	50.2	12.55	0.04722	445.8	2 -2 1 / 3 1 -1
13	25	51.95	12.9875	0.05051	431.0	1 1 -2
14	30	53.1	13.275	0.05273	421.8	0 4 1 / 1 5 -1
15	10	56.3	14.075	0.05914	398.3	-3 1 1
16	2	59.8	14.95	0.06655	375.5	0 2 2
17	15	63.2	15.80	0.07414	355.8	
18	5	64.65	16.1625	0.07749	348.0	4 2 -1 / 2 6 0
19	10	67.5	16.875	0.08427	333.7	-2 2 2
20	3	68.6	17.15	0.08695	328.5	2 -2 2 / 4 4 -1
21	2	71.9	17.975	0.09524	313.9	-3 1 2 / 2 -3 2
22	2	74.95	18.7375	0.10319	301.5	1 -5 2 / 2 6 1
23	7	77.6	19.40	0.11033	291.6	2 -4 2
24	5	79.3	19.825	0.11502	285.6	
25	3	80.5	20.125	0.11838	281.5	4 6 0
26	4	82.85	20.7125	0.12509	273.9	-2 0 3
27	5	88.1	22.025	0.14063	258.3	-4 2 2
28	2	89.6	22.40	0.14521	254.2	0 -5 3
29	3	98.3	24.575	0.17296	232.9	2 -4 3 / -4 0 3
30	3	103.9	25.975	0.19183	221.2	6 4 -2
31	3	109.1	27.275	0.21000	211.4	



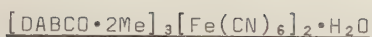
Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α -Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l
1	30	17.0	4.25	0.00549	1307.1	1 1 0
2	50	20.85	5.2125	0.00825	1066.2	0 2 0/-1 1 0
3	60	33.96	8.49	0.02180	656.1	1 1 1
4	100	38.4	9.60	0.02781	580.8	2 2-1 u. a.
5	5	40.0	10.00	0.03015	557.8	-1 2 1
6	5	41.95	10.4875	0.03313	532.2	0 4 0/-2 2 0
7	10	43.56	10.89	0.03569	512.7	2 0 1
8	8	45.56	11.39	0.03900	490.5	1 3 1/0-4 1
9	5	48.0	12.00	0.04323	465.9	-1 3 1
10	10	49.95	12.4875	0.04675	448.0	2-2 1/3 1-1
11	30	51.65	12.9125	0.04994	433.5	1 1 -2
12	40	53.0	13.25	0.05253	422.6	0 4 1/1 5-1
13	10	56.2	14.05	0.05894	399.0	-3 1 1
14	3	59.55	14.8875	0.06601	377.0	0 2 2
15	10	62.4	15.60	0.07232	360.2	2 4 -2
16	10	63.4	15.85	0.07459	354.7	3 5 0/0 6 0
17	5	64.55	16.1375	0.07725	348.5	4 2-1/2 6 0
18	10	67.4	16.85	0.08402	334.2	-2 2 2
19	3	68.6	17.15	0.08695	328.5	2 2 2 u. a.
20	3	74.9	18.725	0.10306	301.7	2 6 1
21	8	77.1	19.275	0.10897	293.4	2 -4 2
22	7	79.15	19.7875	0.11460	286.1	
23	5	80.55	20.1375	0.11852	281.4	4 6 0
24	2	82.5	20.625	0.12408	275.0	-2 0 3/1-1 3
25	5	87.95	21.9875	0.14018	258.7	-4 2 2



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	15	24.95	6.2375	0.01180	891.5	1 1 0
2	30	28.75	7.1875	0.01565	774.2	2 0 0
3	70	32.45	8.1125	0.01991	686.4	1 0 1
4	60	38.3	9.575	0.02767	582.3	2 1 0 / 1 1 1
5	80	41.05	10.2625	0.03174	543.7	2 0 1
6	5	43.45	10.8625	0.03551	514.0	3 0 0
7	100	48.2	12.05	0.04358	464.0	2 1 1
8	50	50.2	12.55	0.04722	445.8	2 2 0
9	10	51.9	12.975	0.05041	431.4	3 1 0
10	5	58.15	14.5375	0.06301	385.9	4 0 0 / 2 2 1
11	5	60.1	15.025	0.06721	373.6	3 1 1
12	5	63.7	15.925	0.07528	353.0	1 1 2
13	30	65.3	16.325	0.07901	344.6	4 0 1
14	5	66.75	16.6875	0.08246	337.3	4 1 0
15	10	70.2	17.55	0.09093	321.2	3 2 1 / 2 1 2
16	20	73.2	18.30	0.09859	308.5	4 1 1 u. a.
17	5	76.1	19.025	0.10626	297.1	3 3 0
18	15	77.75	19.4375	0.11074	291.1	2 2 2
19	5	79.25	19.8125	0.11488	285.8	3 1 2
20	3	81.8	20.45	0.12207	277.2	5 1 0 / 3 3 1
21	25	83.2	20.80	0.12610	272.8	4 2 1
22	5	87.2	21.80	0.13791	260.8	5 1 1
23	5	89.9	22.475	0.14614	253.4	4 1 2
24	5	94.75	23.6875	0.16140	241.1	4 3 1
25	5	98.55	24.6375	0.17379	232.4	4 2 2
26	2	100.05	25.0125	0.17877	229.1	3 0 3
27	3	101.75	25.4375	0.18449	225.5	6 1 1
28	3	103.0	25.75	0.18874	223.0	4 4 0
29	3	104.7	26.175	0.19458	219.6	3 1 3
30	5	108.0	27.00	0.20611	213.4	4 0 3
31	5	117.75	29.4375	0.24155	197.1	5 0 3



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

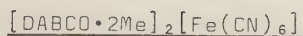
Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	30	24.85	6.2125	0.01171	895.1	1 1 0
2	30	28.75	7.1875	0.01565	774.2	2 0 0
3	70	32.4	8.10	0.01985	687.5	1 0 1
4	50	38.1	9.525	0.02738	585.4	2 1 0/1 1 1
5	80	41.0	10.25	0.03166	544.4	2 0 1
6	10	43.15	10.7875	0.03503	517.5	3 0 0
7	100	48.05	12.0125	0.04332	465.4	2 1 1
8	60	50.05	12.5125	0.04694	447.1	2 2 0
9	10	52.0	13.00	0.05060	430.6	3 1 0
10	10	58.0	14.50	0.06269	386.9	4 0 0/2 2 1
11	10	59.95	14.9875	0.06688	374.6	3 1 1
12	10	63.7	15.925	0.07528	353.0	1 1 2
13	40	65.1	16.275	0.07854	345.6	4 0 1
14	15	66.5	16.625	0.08186	338.6	4 1 0
15	15	70.0	17.50	0.09042	322.1	3 2 1/2 1 2
16	30	72.95	18.2375	0.09794	309.5	5 0 0/4 1 1
17	5	75.65	18.9125	0.10506	298.9	3 3 0
18	15	77.6	19.40	0.11033	291.6	2 2 2
19	15	79.1	19.775	0.11447	286.3	3 1 2
20	5	81.6	20.40	0.12150	277.9	5 1 0/3 3 1
21	30	82.95	20.7375	0.12538	273.6	4 2 1
22	10	86.9	21.725	0.13701	261.7	5 1 1
23	10	89.7	22.425	0.14552	253.9	4 1 2
24	2	92.8	23.20	0.15519	245.9	1 1 3
25	10	94.5	23.625	0.16060	241.7	4 3 1
26	3	96.9	24.225	0.16836	236.1	5 2 1 u. a.
27	15	98.35	24.5875	0.17312	232.8	4 2 2
28	3	99.9	24.975	0.17827	229.4	3 0 3
29	5	101.3	25.325	0.18297	226.5	6 1 1
30	5	102.5	25.625	0.18704	224.0	4 4 0
31	3	104.5	26.125	0.19389	220.0	3 1 3
32	10	108.0	27.00	0.20611	213.4	4 0 3

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
33	5	117.5	29.375	0.24061	197.5	5 0 3
34	5	124.4	31.10	0.26681	187.5	6 2 2
35	2	133.4	33.35	0.30223	176.2	5 4 2
36	2	136.0	34.00	0.31270	173.2	6 4 1



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	70	25.25	6.3125	0.01209	881.0	1 1 2
2	3	27.15	6.7875	0.01397	819.6	2 0 0
3	2	31.6	7.90	0.01889	704.8	2 1 1/2 0 2
4	100	39.2	9.80	0.02897	569.1	2 1 3
5	20	42.8	10.70	0.03447	521.7	2 0 4
6	10	46.2	11.55	0.04009	483.8	3 1 2
7	50	50.0	12.50	0.04685	447.5	3 2 1
8	20	51.3	12.825	0.04927	436.4	2 1 5
9	5	53.05	13.2625	0.05263	422.2	1 1 6
10	10	54.75	13.6875	0.05599	409.4	4 0 0
11	4	57.2	14.30	0.06101	392.2	4 1 1/4 0 2
12	2	61.6	15.40	0.07052	364.8	4 2 0/4 1 3
13	5	64.4	16.10	0.07690	349.3	4 0 4/3 2 5
14	15	66.25	16.5625	0.08126	339.8	0 0 8
15	5	69.3	17.325	0.08868	325.3	4 3 1
16	5	78.2	19.55	0.11198	289.5	4 4 0
17	2	81.1	20.275	0.12008	279.5	2 1 9
18	5	85.5	21.375	0.13284	265.8	4 4 4 u. a.
19	2	88.05	22.0125	0.14048	258.4	2 0 10

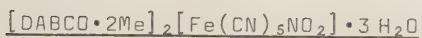


Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l	I(ber.)*
1	80	29.3	7.325	0.01626	759.7	1 1 1	90
2	50	37.8	9.45	0.02696	590.0	1 0 2	52
3	20	41.5	10.375	0.03243	537.9	2 1 1	43
4	100	48.0	12.00	0.04323	465.9	2 2 0	100
5	10	50.9	12.725	0.04852	439.8	2 2 1	2
6	30	56.4	14.10	0.05935	397.6	3 1 1	47
7	5	58.9	14.725	0.06461	381.1	2 2 2	10
8	10	61.5	15.375	0.07030	365.3	3 0 2	0
9	30	63.8	15.95	0.07551	352.5	3 2 1	13
10	20	68.3	17.075	0.08621	329.9	4 0 0	53
11	10	70.5	17.625	0.09168	319.9	3 2 2	8
12	10	72.6	18.15	0.09704	311.0	1 1 4	1
13	10	76.7	19.175	0.10788	294.9	2 0 4	17
14	30	78.7	19.675	0.11336	287.7	4 1 2	6
15	5	80.6	20.15	0.11867	281.2	3 3 2	2
16	5	84.3	21.075	0.12930	269.4	4 2 2	1
17	5	86.2	21.55	0.13492	263.7	3 0 4	0
18	5	88.0	22.00	0.14033	258.6	3 1 4	1
19	20	89.8	22.45	0.14583	253.7	5 1 1	30
20	10	93.1	23.275	0.15614	245.1	5 0 2	10
21	5	94.6	23.65	0.16092	241.5	2 1 5	1
22	10	98.1	24.525	0.17230	233.4	4 0 4	20
23	10	101.4	25.35	0.18331	226.2	4 3 3	5
24	10	103.1	25.775	0.18908	222.8	5 3 1	13
25	10	107.8	26.95	0.20540	213.7	3 2 5	4
26	10	110.7	27.675	0.21572	208.6	6 2 0	8
27	10	115.2	28.80	0.23209	201.1	5 3 3	1
28	10	118.0	29.50	0.24248	196.7	6 3 0	3
29	5	126.5	31.625	0.27495	184.7	7 1 1	14
30	10	133.3	33.325	0.30183	176.3	6 4 2	5
31	10	137.3	34.325	0.31797	171.8	7 3 1	3
32	5	139.9	34.975	0.32858	169.0	6 5 0	2

Nr.	I	4θ	θ	$\sin^2\theta$	d [pm]	h k l	I(ber.)*
33	10	154.1	38.525	0.38795	155.5	6 6 0	6
34	5	157.9	39.475	0.40417	152.4	5 5 5	10
35	5	194.1	48.525	0.56137	129.3	8 6 2	5
36	5	197.8	49.45	0.57736	127.5	7 7 3	4

* Berechnete Reflexintensitäten für das vorgeschlagene Näherungsmodell der Struktur (siehe S. 38/39).



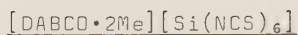
Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	100	28.74	7.185	0.01564	774.5	1 1 1
2	50	37.1	9.275	0.02598	601.0	1 0 2
3	10	40.7	10.175	0.03121	548.3	2 1 1
4	100	47.1	11.775	0.04164	474.7	2 2 0
5	20	55.35	13.8375	0.05720	405.0	3 1 1
6	20	62.6	15.65	0.07277	359.1	3 2 1
7	20	67.0	16.75	0.08306	336.1	4 0 0
8	20	77.2	19.30	0.10924	293.1	4 1 2
9	20	88.15	22.0375	0.14079	258.2	5 1 1



Debye-Scherrer-Aufnahme, FeK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	θ	sin ² θ	d [pm]	h k l
1	100	28.6	7.15	0.01549	778.2	1 1 1
2	40	37.05	9.2625	0.02591	601.8	1 0 2
3	2	40.55	10.1375	0.03098	550.3	2 1 1
4	100	47.0	11.75	0.04147	475.7	2 2 0
5	2	49.65	12.4125	0.04620	450.6	2 2 1
6	30	55.15	13.7875	0.05680	406.4	3 1 1
7	20	62.45	15.6125	0.07243	359.9	3 2 1
8	15	66.9	16.725	0.08282	336.6	4 0 0
9	1	71.25	17.8125	0.09358	316.7	1 1 4
10	20	76.95	19.2375	0.10856	294.0	4 1 2
11	10	87.75	21.9375	0.13957	259.3	5 1 1



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	1	10.216	865.2	-1 1 0
2	2	12.712	695.8	0 2 0
3	2	14.272	620.1	1 1 -1
4	2	14.690	602.5	-1 1 1
5	3	15.697	564.1	1 0 1
6	1	18.686	474.5	0 -3 1
7	1	18.860	470.1	-1 3 0
8	2	19.134	463.5	-2 1 0
9	2	19.882	446.2	0 -1 2
10	1	22.318	398.0	2 1 -1
11	2	22.692	391.5	1 3 -1
12	1	22.881	388.3	2 -2 1
13	1	22.961	387.0	1 2 -2
14	1	23.111	384.5	-2 2 1
15	10	23.534	377.7	-2 3 0/0 -3 2
16	1	23.664	375.7	1 2 1
17	1	23.848	372.8	1 3 0
18	1	24.207	367.4	2 0 1
19	1	24.436	364.0	0 3 1
20	1	24.785	358.9	1 0 2
21	4	26.130	340.7	-2 0 2
22	1	26.813	332.2	-1 2 2
23	1	27.186	327.7	2 1 1
24	1	27.844	320.1	1 1 2
25	1	28.711	310.7	2 2 -2
26	1	29.573	301.8	-2 2 2
27	1	30.031	297.3	3 0 0
28	1	30.126	296.4	0 -2 3
29	1	30.510	292.8	-3 2 1
30	1	30.799	290.1	-1 5 0
31	1	31.197	286.5	-2 4 1/-1 3 2
32	1	31.332	285.3	2 3 0

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
33	1	31.601	282.9	2 0 2
34	1	32.069	278.9	3 -1 1
35	3	32.428	275.9	0 -5 2
36	1	32.737	273.3	-2 5 0
37	1	33.315	268.7	1 -3 3
38	1	33.738	265.4	
39	1	34.042	263.1	0 -4 3
40	1	35.537	252.4	2 -5 2
41	2	35.881	250.1	1 4 -3
42	2	36.110	248.5	-3 4 1/2 3 1
43	1	36.558	245.6	3 1 1
44	1	36.812	244.0	1 3 2
45	1	37.146	241.8	3 -2 2
46	1	37.485	239.7	-2 4 2
47	1	38.571	233.2	2 2 2
48	1	39.608	227.4	
49	1	40.375	223.2	
50	1	41.486	217.5	-2 3 3
51	1	41.850	215.7	3 -6 1
52	1	41.969	215.1	
53	1	42.328	213.4	0 -4 4
54	1	42.722	211.5	
55	1	43.843	206.3	1 -4 4
56	1	44.391	203.9	3 -6 2
57	1	44.585	203.1	2 3 -4
58	1	46.384	195.6	
59	1	53.703	170.5	-4 0 4



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	3	10.216	865.2	1 0 1
2	1	13.679	646.8	0 1 2
3	2	15.168	583.6	1 1 0
4	1	20.480	433.3	2 0 2
5	10	21.865	406.2	1 1 3
6	2	23.888	372.2	2 1 1
7	3	25.617	347.5	1 2 2
8	6	26.434	336.9	3 0 0
9	1	30.634	291.6	2 2 0
10	3	30.913	289.0	3 0 3
11	1	34.585	259.1	2 2 3
12	2	35.323	253.9	1 1 6
13	1	38.506	233.6	1 3 4
14	1	41.695	216.4	3 0 6
15	1	44.027	205.5	4 1 3

Die h k l-Werte in der Tabelle sind die Indizes der hexagonalen Zelle. Die Rhomboederbedingung $-h + k + l = 3n$ wurde berücksichtigt.



Guinier-Aufnahme, CuK_{α_1} -Strahlung

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
1	7	10.246	862.6	1 0 1
2	4	16.628	532.7	1 1 2
3	4	16.927	523.4	2 0 0
4	2	19.219	461.4	1 0 3
5	7	19.772	448.7	2 1 1
6	10	20.495	433.0	2 0 2
7	7	22.996	386.4	0 0 4
8	7	24.017	370.2	2 2 0
9	3	24.565	362.1	1 0 4
10	3	24.695	360.2	2 2 1
11	10	25.701	346.3	2 1 3
12	1	26.015	342.2	1 1 4
13	1	26.643	334.3	2 2 2
14	5	26.877	331.4	3 1 0
15	1	27.475	324.4	3 1 1
16	1	27.983	318.6	3 0 2
17	1	28.681	311.0	2 0 4
18	2	29.259	305.0	3 1 2
19	1	29.653	301.0	2 2 3
20	1	29.892	298.7	2 1 4
21	1	30.161	296.1	1 0 5
22	1	30.719	290.8	3 2 0
23	4	31.282	285.7	3 2 1
24	1	32.089	278.7	3 1 3
25	1	32.891	272.1	3 2 2
26	2	33.539	267.0	2 2 4
27	1	34.580	259.2	3 0 4
28	3	34.799	257.6	0 0 6
29	1	35.238	254.5	4 1 0
30	1	35.646	251.7	3 1 4
31	1	36.135	248.4	4 0 2
32	1	36.369	246.8	3 3 0

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
33	1	36.907	243.3	1 1 6
34	1	37.186	241.6	4 1 2
35	3	38.357	234.5	4 2 0
36	1	38.845	231.6	4 2 1/3 0 5
37	1	40.171	224.3	4 2 2
38	1	41.735	216.2	1 0 7
39	1	42.453	212.8	4 1 4
40	3	42.627	211.9	3 2 5
41	1	43.504	207.9	4 3 1
42	1	43.977	205.7	5 1 0
43	1	44.446	203.7	5 1 1/3 1 6
44	2	45.173	200.6	4 2 4
45	2	45.337	199.9	2 1 7
46	1	46.184	196.4	4 1 5
47	2	46.718	194.3	4 3 3
48	1	46.937	193.4	0 0 8
49	1	48.093	189.0	5 2 2
50	1	48.716	186.8	4 2 5/3 0 7
51	1	49.373	184.4	4 3 4
52	1	50.056	182.1	5 2 3
53	1	50.245	181.4	5 1 4/2 0 8
54	1	50.564	180.4	4 4 2
55	1	50.768	179.7	5 3 0
56	1	52.756	173.4	4 2 6
57	1	53.474	171.2	5 1 5
58	1	53.758	170.4	6 0 2
59	1	56.767	162.0	6 2 2
60	1	57.340	160.6	5 1 6
61	1	57.540	160.0	5 4 2
62	1	57.888	159.2	6 0 4
63	1	59.822	154.5	0 0 10
64	1	60.878	152.0	4 3 7
65	1	62.014	149.5	6 3 3
66	1	64.037	145.3	6 4 0

Tabelle 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope

Thermalparameter ($\text{Å}^2 \times 10^3$)			
	x	y	z
Si(1)	5000	0	0
N(1)	6469(4)	933(4)	0
C(1)	7270(5)	1676(5)	0
S(1)	8409(2)	2690(2)	0
N(2)	4083(4)	1470(4)	0
C(2)	3610(4)	2467(5)	0
S(2)	2922(1)	3834(1)	0
N(3)	5000	0	1178(3)
C(3)	5000	0	1922(4)
S(3)	5000	0	2959(1)
C(6)	1266(4)	1060(4)	1286(2)
C(5)	219(4)	1173(3)	1947(2)
N(4)	0	0	2500
N(5)	5000	5000	2500
C(7)	5806(3)	4162(3)	1909(2)
C(8)	6680(4)	3244(3)	2360(3)
			U
			69(1)*
			79(2)*
			61(2)*
			86(1)*
			76(2)*
			56(2)*
			71(1)*
			79(2)*
			66(2)*
			90(1)*
			82(1)*
			69(1)*
			37(1)*
			48(1)*
			63(1)*
			83(1)*

* Äquivalente isotrope U berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U Tensors

ij

Tabelle 2. Bindungslängen (Å)

Si(1)-N(1)	182.5(4)	Si(1)-N(2)	181.8(5)
Si(1)-N(3)	182.1(5)	Si(1)-N(1a)	182.5(4)
Si(1)-N(2a)	181.8(5)	Si(1)-N(3a)	182.1(5)
N(1)-C(1)	114.6(7)	C(1)-S(1)	160.0(5)
N(2)-C(2)	115.8(7)	C(2)-S(2)	160.5(5)
N(3)-C(3)	115.1(8)	C(3)-S(3)	160.3(6)
C(6)-C(5)	150.6(5)	C(5)-N(4)	151.6(3)
N(4)-C(5a)	151.6(3)	N(4)-C(5b)	151.6(3)
N(4)-C(5c)	151.6(3)	N(5)-C(7)	152.5(3)
N(5)-C(7a)	152.5(3)	N(5)-C(7b)	152.5(3)
N(5)-C(7c)	152.5(3)	C(7)-C(8)	150.2(5)

Tabelle 3. Bindungswinkel ($^\circ$)

N(1)-Si(1)-N(2)	89.5(2)	N(1)-Si(1)-N(3)	90.0(1)
N(2)-Si(1)-N(3)	90.0(1)	N(1)-Si(1)-N(1a)	180.0(1)
N(2)-Si(1)-N(1a)	90.5(2)	N(3)-Si(1)-N(1a)	90.0(1)
N(1)-Si(1)-N(2a)	90.5(2)	N(2)-Si(1)-N(2a)	180.0(1)
N(3)-Si(1)-N(2a)	90.0(1)	N(1)-Si(1)-N(3a)	90.0(1)
N(2)-Si(1)-N(3a)	90.0(1)	N(3)-Si(1)-N(3a)	180.0(1)
Si(1)-N(1)-C(1)	169.6(4)	N(1)-C(1)-S(1)	178.8(5)
Si(1)-N(2)-C(2)	173.4(4)	N(2)-C(2)-S(2)	178.7(4)
Si(1)-N(3)-C(3)	180.0(1)	N(3)-C(3)-S(3)	180.0(1)
C(6)-C(5)-N(4)	115.4(3)	C(5)-N(4)-C(5a)	111.4(2)
C(5)-N(4)-C(5b)	108.5(1)	C(5)-N(4)-C(5c)	108.5(1)
C(7)-N(5)-C(7a)	106.3(2)	C(7)-N(5)-C(7b)	111.1(1)
C(7)-N(5)-C(7c)	111.1(1)	N(5)-C(7)-C(8)	115.4(2)

Tabelle 4. Anisotrope Thermalparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Si(1)	57(1)	71(1)	78(1)	0	0	3(1)
N(1)	61(3)	77(3)	99(3)	0	0	-3(2)
C(1)	62(3)	66(3)	53(3)	0	0	16(2)
S(1)	85(1)	83(1)	92(1)	0	0	-18(1)
N(2)	64(3)	78(3)	87(3)	0	0	8(2)
C(2)	53(3)	73(3)	43(2)	0	0	-14(2)
S(2)	103(1)	55(1)	55(1)	0	0	-2(1)
N(3)	77(3)	83(3)	78(3)	0	0	5(2)
C(3)	52(3)	52(3)	93(4)	0	0	2(2)
S(3)	103(1)	89(1)	78(1)	0	0	-7(1)
C(6)	85(3)	93(3)	67(2)	20(2)	21(2)	-19(2)
C(5)	78(2)	62(2)	66(2)	13(2)	-3(2)	-7(2)
N(4)	38(1)	38(1)	36(2)	0	0	0
N(5)	52(2)	52(2)	39(2)	0	0	0
C(7)	73(2)	59(2)	58(2)	-5(1)	14(2)	-0(2)
C(8)	75(2)	67(2)	106(3)	2(2)	16(2)	12(2)

Der Temperaturfaktorexponent hat die Form:

$$-2 - \left(h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2hka^*b^*U_{12} \right)$$

Tabelle 5. H-Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und isotrope Thermalparameter ($\text{\AA}^2 \times 10^{-3}$)

	x	y	z	U
H(6a)	1335	1845	970	97
H(6b)	1075	378	893	97
H(6c)	2059	886	1574	97
H(5a)	422	1871	2325	84
H(5b)	-560	1355	1646	84
H(7a)	6313	4709	1548	79
H(7b)	5236	3672	1554	79
H(8a)	7143	2759	1938	97
H(8b)	6193	2677	2718	97
H(8c)	7269	3714	2713	97

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{NET}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

PAGE 1

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	
1	1	0	41	10	2	6	0	501	515	-6	9	0	77	72	3	11	0	63	59	
-1	0	298	292	162	150	-5	9	0	90	94	5	11	0	72	3	5	1	221	214	
0	0	830	838	501	503	-4	9	0	28	26	-3	12	0	34	33	5	1	257	259	
1	1	75	77	100	97	-3	9	0	80	85	-2	12	0	84	92	5	1	24	12	
-2	3	0	305	281	221	-2	9	0	33	22	-1	12	0	72	64	5	1	72	73	
-1	3	0	760	735	67	-1	9	0	33	45	0	12	0	96	106	4	6	27	29	
0	0	367	357	46	43	-5	7	0	75	81	0	12	0	26	2	3	6	430	433	
1	3	0	1242	1246	202	1	9	0	145	149	2	12	0	63	69	-1	6	170	176	
2	3	0	225	194	286	2	9	0	250	249	2	12	0	29	26	0	6	21	2	
3	3	0	572	549	120	3	9	0	93	101	0	12	0	560	543	1	6	272	276	
-3	4	0	299	284	348	-1	7	0	342	348	1	1	1	22	16	1	6	321	328	
-2	4	0	1272	1257	288	0	7	0	294	288	-1	2	1	919	912	2	6	64	70	
-1	4	0	298	283	250	7	9	0	99	96	0	2	1	59	45	3	6	76	76	
0	0	215	211	325	324	8	9	0	115	116	0	2	1	133	157	4	6	27	20	
1	4	0	250	246	30	-7	10	0	30	15	1	2	1	555	533	5	6	25	11	
2	4	0	611	596	35	-6	10	0	189	185	-2	2	3	1	702	680	1	6	87	87
3	4	0	281	276	37	-4	10	0	57	52	-1	3	1	435	403	-5	7	157	157	
4	4	0	344	345	41	-3	10	0	46	35	0	3	1	136	118	-5	7	55	60	
-4	5	0	178	184	174	-2	10	0	196	199	1	3	1	238	296	-3	7	39	40	
-3	5	0	533	515	44	-1	10	0	39	55	2	3	1	760	744	-2	7	203	209	
-2	5	0	101	89	318	-4	8	0	191	193	0	3	1	218	210	-1	7	70	70	
-1	5	0	863	857	154	-2	8	0	26	30	-3	4	1	495	475	0	7	32	17	
0	0	125	124	421	419	2	10	0	197	196	-2	4	1	328	325	1	7	229	227	
1	5	0	321	322	131	-1	8	0	31	3	0	4	1	152	136	3	7	120	129	
3	4	0	458	451	482	4	10	0	148	150	1	4	1	41	46	2	7	189	185	
4	5	0	252	254	178	1	8	0	178	170	2	4	1	209	195	4	7	245	254	
5	5	0	409	407	402	2	8	0	402	402	3	4	1	415	409	5	7	92	93	
-5	6	0	652	650	214	-4	8	0	214	220	-4	5	1	310	304	6	7	23	4	
-4	6	0	216	223	146	-5	11	0	39	45	-4	5	1	92	92	7	7	25	11	
-3	6	0	243	255	199	-3	11	0	48	43	-3	5	1	64	47	7	8	35	16	
-2	6	0	169	164	47	-4	11	0	128	124	-2	5	1	92	92	-7	8	81	84	
-1	6	0	529	512	151	-2	11	0	39	35	-1	5	1	249	242	-6	8	120	117	
0	0	148	148	151	148	-1	11	0	36	37	0	5	1	197	191	-4	8	26	21	
1	6	0	143	146	106	2	11	0	41	43	1	5	1	118	124	-3	8	104	108	

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

PAGE 2

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	
-2	8	1	135	128	-1	10	1	29	13	1	3	2	166	142	-5	7	7	2	26	5	-2	9	2	80	85
-1	8	1	179	179	0	10	1	32	29	2	3	2	301	297	-4	7	7	2	78	77	-1	9	2	69	69
0	8	1	115	115	1	10	1	48	50	3	3	2	125	128	-3	7	7	2	22	15	0	9	2	284	272
1	8	1	92	93	2	10	1	149	146	-3	4	2	59	67	-2	7	7	2	35	38	1	9	2	85	79
2	8	1	35	29	3	10	1	45	44	-2	4	2	270	271	-1	7	7	2	23	3	2	9	2	130	135
3	8	1	106	103	4	10	1	84	81	-1	4	2	214	217	0	7	7	2	48	50	3	9	2	108	109
4	8	1	93	93	5	10	1	45	42	0	4	2	466	444	1	7	7	2	46	43	4	9	2	48	46
5	8	1	37	27	6	10	1	30	24	1	4	2	254	252	3	7	7	2	275	277	5	9	2	39	38
6	8	1	28	8	7	10	1	36	32	2	4	2	367	343	3	7	7	2	128	134	6	9	2	62	68
7	8	1	30	25	8	10	1	26	6	3	4	2	96	101	4	7	7	2	24	4	7	9	2	53	49
8	8	1	38	44	-5	11	1	57	56	4	4	2	367	361	5	7	7	2	74	69	8	9	2	25	5
-8	9	1	44	45	-3	11	1	41	29	-4	4	2	275	264	6	7	7	2	51	52	-7	10	2	48	41
-7	9	1	37	32	-2	11	1	29	12	-3	5	2	199	187	7	7	7	2	25	4	-6	10	2	30	30
-6	9	1	38	34	-1	11	1	106	111	-2	5	2	197	197	7	8	8	2	29	8	-5	10	2	49	42
-5	9	1	68	73	0	11	1	57	58	-1	5	2	88	83	-6	8	8	2	85	86	-4	10	2	108	112
-4	9	1	58	60	1	11	1	61	64	0	5	2	27	18	-5	8	8	2	34	27	-3	10	2	62	62
-3	9	1	27	11	2	11	1	27	25	1	5	2	329	318	-4	8	8	2	47	45	-2	10	2	39	39
-2	9	1	37	30	4	11	1	32	20	2	5	2	228	231	-3	8	8	2	58	60	-1	10	2	29	23
-1	9	1	24	1	5	11	1	27	18	3	5	2	232	206	-2	8	8	2	254	257	0	10	2	89	91
0	9	1	37	34	-3	12	1	49	49	4	5	2	245	238	-1	8	8	2	24	3	1	10	2	28	1
1	9	1	33	3	-1	12	1	64	62	5	5	2	232	239	0	8	8	2	48	48	2	10	2	82	83
2	9	1	176	175	0	12	1	29	16	-4	5	2	25	19	1	8	8	2	105	104	3	10	2	25	12
3	9	1	33	25	1	12	1	24	4	-5	6	2	126	124	1	8	8	2	141	141	4	10	2	28	8
4	9	1	27	17	2	12	1	30	20	-2	6	2	104	100	3	8	8	2	110	116	5	10	2	31	24
5	9	1	30	25	3	12	1	29	25	-3	6	2	134	132	3	8	8	2	180	179	6	10	2	34	28
6	9	1	35	25	0	0	2	104	74	-1	6	2	88	96	5	8	8	2	105	107	7	10	2	30	15
7	9	1	34	19	0	0	2	23	29	0	6	2	288	271	7	8	8	2	22	20	-4	11	2	29	3
8	9	1	75	77	1	1	2	680	685	8	6	2	278	269	8	8	8	2	66	70	-3	11	2	33	31
-7	10	1	24	17	-1	1	2	86	83	3	6	2	63	64	8	9	9	2	28	6	-2	11	2	27	27
-6	10	1	36	33	1	2	2	158	153	-7	9	2	70	70	-7	9	9	2	121	118	-1	11	2	28	11
-5	10	1	110	112	2	2	2	435	420	-6	9	2	24	17	-6	9	9	2	37	31	0	11	2	83	84
-4	10	1	43	42	-2	3	2	300	290	5	6	2	146	145	-5	9	9	2	27	7	1	11	2	43	40
-3	10	1	27	2	-1	3	2	552	529	-4	6	2	335	348	-4	9	9	2	29	5	2	11	2	49	50
-2	10	1	44	37	0	0	3	197	202	-6	7	2	51	49	-3	9	9	2	44	36	3	11	2	41	29

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

PAGE 3

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
4	11	2	54	50	3	5	3	104	108	-1	8	3	167	167	5	10	3	54	48
5	11	2	28	3	4	5	45	41	116	0	8	3	115	116	6	10	3	39	30
-2	12	2	32	7	1	10	130	134	133	1	8	3	123	133	7	10	3	47	38
-2	12	2	40	11	-5	6	36	24	41	2	8	3	53	41	-5	11	3	32	20
0	12	2	59	58	3	8	380	380	188	3	8	3	183	188	-4	11	3	64	54
1	12	2	82	84	-2	6	284	281	54	4	8	3	53	54	-4	11	3	69	63
2	12	2	43	41	-1	6	90	91	105	5	8	3	105	105	-2	11	3	25	8
3	12	2	487	39	0	6	119	115	19	6	8	3	30	19	-1	11	3	43	42
0	1	1	489	489	7	8	270	269	18	7	8	3	27	18	-2	11	3	47	43
1	1	1	109	101	1	8	21	16	21	-8	9	3	29	21	-1	11	3	40	45
0	1	1	145	124	3	8	36	44	24	-6	9	3	35	24	2	11	3	41	38
1	2	2	618	621	4	6	58	59	41	-5	9	3	41	35	3	11	3	59	58
2	2	2	327	307	5	6	61	62	53	-4	9	3	61	53	5	11	3	25	11
-2	2	2	51	57	6	6	104	111	106	-3	9	3	101	106	-2	12	3	27	4
-1	2	2	402	408	-6	7	139	132	19	-2	9	3	29	19	-1	12	3	61	54
0	1	1	256	307	-1	9	113	124	94	-1	9	3	95	94	0	12	3	32	17
1	2	2	24	27	-4	7	29	24	6	0	9	3	27	6	1	12	3	27	27
2	2	2	26	22	2	9	31	20	134	2	9	3	134	124	2	12	3	62	51
-2	2	2	60	60	-2	7	248	246	79	3	9	3	79	79	0	1	4	569	554
-1	3	3	706	694	-1	7	24	24	36	4	9	3	36	36	1	1	4	282	274
-1	3	3	115	120	0	7	52	54	17	5	9	3	35	17	-1	2	4	223	204
0	4	4	137	147	1	7	175	179	18	6	9	3	32	18	0	2	4	463	450
1	4	4	199	225	2	7	50	46	68	7	9	3	63	68	1	2	4	101	94
2	4	4	233	259	3	7	242	250	64	8	9	3	65	64	2	2	4	596	568
3	4	4	220	239	4	7	124	121	37	-7	10	3	27	37	-2	3	4	202	198
3	4	4	125	136	5	7	78	78	19	-6	10	3	87	85	-1	3	4	228	220
4	4	4	215	209	6	7	40	41	68	-5	10	3	87	85	0	3	4	590	566
5	4	4	212	211	7	7	52	47	61	-2	10	3	61	68	1	3	4	63	69
5	4	4	236	226	-7	8	38	38	25	-1	10	3	32	27	2	3	4	20	5
5	4	4	80	87	-6	8	62	62	8	0	10	3	24	8	-3	4	4	48	44
5	4	4	353	385	-4	8	106	110	49	1	10	3	49	57	-3	4	4	393	383
5	4	4	64	50	-4	8	89	102	52	2	10	3	52	52	-2	4	4	716	698
1	5	5	275	280	-3	8	112	110	42	3	10	3	42	38	-1	4	4	81	88
5	5	5	187	187	-2	8	187	187	140	4	10	3	140	140	0	4	4	186	186

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{NET}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$														PAGE 4					
H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
2	7	4	113	119	6	9	4	26	9	-5	9	5	135	132	-5	9	5	70	70
3	7	4	126	122	7	9	4	54	53	-4	9	5	53	54	-4	9	5	29	13
4	7	4	136	15	8	9	4	34	10	-3	9	5	114	115	-3	9	5	49	51
5	7	4	138	140	-6	10	4	98	97	-2	9	5	136	130	-2	9	5	36	33
6	7	4	42	47	-5	10	4	29	15	-1	9	5	33	27	-1	9	5	51	47
7	7	4	32	37	-3	10	4	65	66	0	9	5	81	73	0	9	5	35	27
7	7	4	44	114	1	10	4	114	117	-5	9	5	155	151	1	9	5	30	9
-6	8	4	45	42	-2	10	4	37	39	2	9	5	105	115	2	9	5	119	124
-5	8	4	81	80	0	10	4	43	49	3	9	5	138	135	3	9	5	30	10
-4	8	4	190	195	-1	10	4	31	7	3	9	5	29	24	4	9	5	25	7
-3	8	4	96	95	2	10	4	64	62	5	9	5	72	70	5	9	5	42	40
-2	8	4	26	10	3	10	4	30	9	-6	10	5	165	172	-6	10	5	34	17
-1	8	4	47	51	4	10	4	85	87	-5	10	5	89	83	-5	10	5	60	61
0	8	4	173	170	5	10	4	37	33	-4	10	5	221	219	-4	10	5	48	50
3	8	4	112	115	-5	10	4	33	24	-3	10	5	138	147	-3	10	5	28	23
3	8	4	75	74	-5	11	4	33	4	-2	10	5	90	91	-2	10	5	56	50
4	8	4	90	98	-4	11	4	31	25	-1	10	5	48	48	-1	10	5	26	3
5	8	4	63	60	-3	11	4	58	52	0	10	5	30	18	0	10	5	21	19
6	8	4	111	114	-1	11	4	28	25	1	10	5	41	38	1	10	5	23	17
7	8	4	47	48	0	11	4	34	32	2	10	5	85	84	2	10	5	144	140
8	8	4	48	46	1	11	4	28	15	3	10	5	50	53	3	10	5	40	39
-7	9	4	91	91	2	11	4	39	25	4	10	5	165	167	4	10	5	72	76
-6	9	4	45	45	3	11	4	28	5	5	10	5	41	29	5	10	5	29	25
-5	9	4	27	6	5	11	4	34	12	6	10	5	26	2	6	10	5	47	37
-4	9	4	25	24	3	11	4	33	15	-4	11	5	127	130	-4	11	5	26	20
-3	9	4	62	68	-2	12	4	45	44	1	11	5	31	28	-3	11	5	40	39
-2	9	4	41	50	-1	12	4	37	28	2	11	5	24	15	-2	11	5	91	88
-1	9	4	50	51	0	12	4	53	58	-1	11	5	102	98	-1	11	5	29	5
0	9	4	163	165	0	12	4	44	45	0	11	5	82	82	0	11	5	66	66
1	9	4	113	117	2	12	4	44	31	1	11	5	32	22	2	11	5	29	11
2	9	4	138	138	0	1	5	180	186	2	11	5	58	58	0	12	5	41	27
3	9	4	22	9	-1	1	5	299	281	0	12	5	48	51	0	12	5	41	27
4	9	4	29	25	-1	2	5	445	458	-7			33	39			6	1468	1465
5	9	4	35	28	0	2	5	85	98										

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

PAGE 5

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
0	1	6	123	120	-1	6	6	137	142	8	8	6	26	10	3	11	6	27	15
1	1	6	279	288	0	6	6	99	99	-7	9	6	97	100	4	11	6	36	27
-1	2	6	29	28	1	6	6	60	52	-6	9	6	22	1	0	1	7	502	489
0	2	6	182	172	2	6	6	128	137	-5	9	6	30	27	1	7	7	117	110
1	2	6	128	129	3	6	6	34	12	-3	9	6	96	98	-1	2	7	847	829
2	2	6	196	189	4	6	6	128	130	-2	9	6	66	62	0	2	7	133	143
-2	3	6	94	83	5	6	6	29	5	-1	9	6	29	17	1	2	7	46	41
-1	3	6	42	25	6	6	6	117	114	0	9	6	161	167	2	2	7	396	381
0	3	6	47	44	-6	7	6	40	21	1	9	6	103	108	-2	3	7	411	413
1	3	6	384	388	-5	7	6	61	58	2	9	6	174	169	-1	3	7	335	337
2	3	6	117	108	-4	7	6	150	153	3	9	6	129	136	0	3	7	367	386
3	3	6	445	450	-3	7	6	151	157	4	9	6	23	19	1	3	7	82	69
-3	4	6	127	122	-2	7	6	42	37	6	9	6	48	45	2	3	7	33	31
-2	4	6	326	334	-1	7	6	220	227	7	9	6	77	79	3	3	7	46	44
-1	4	6	120	119	0	7	6	182	178	-6	10	6	71	71	-3	4	7	514	516
0	4	6	152	136	1	7	6	149	156	-5	10	6	32	1	-2	4	7	142	135
1	4	6	205	214	2	7	6	175	174	-4	10	6	30	36	-1	4	7	22	2
2	4	6	105	93	3	7	6	187	193	-3	10	6	44	45	0	4	7	60	64
3	4	6	115	116	4	7	6	31	14	-2	10	6	40	33	1	4	7	105	104
4	4	6	183	166	5	7	6	26	17	-1	10	6	24	39	2	4	7	210	217
-4	5	6	72	78	7	8	6	23	14	0	10	6	24	14	3	4	7	248	259
-3	5	6	184	173	-6	8	6	49	41	1	10	6	24	2	4	5	7	99	105
-2	5	6	137	136	3	8	6	65	62	2	10	6	31	13	-4	5	7	204	204
-1	5	6	462	460	-3	8	6	76	80	3	10	6	31	4	-3	5	7	109	111
0	5	6	76	82	-2	8	6	107	114	4	10	6	43	36	-2	5	7	108	123
1	5	6	121	115	-1	8	6	52	46	5	10	6	25	22	-1	5	7	171	163
2	5	6	77	69	0	8	6	174	162	6	10	6	35	12	0	5	7	325	337
3	5	6	126	115	1	8	6	44	26	-4	11	6	37	21	1	5	7	22	8
4	5	6	115	121	2	8	6	31	26	-3	11	6	65	68	2	5	7	308	310
-5	5	6	335	331	3	8	6	131	130	-2	11	6	36	39	3	5	7	176	176
-4	5	6	130	135	4	8	6	24	122	-1	11	6	44	40	4	5	7	142	141
-3	5	6	205	206	5	8	6	110	112	0	11	6	39	36	5	5	7	121	118
-2	6	6	24	10	6	9	6	93	92	1	11	6	56	59	-5	6	7	35	26
-1	6	6	66	63	7	9	6	24	8	2	11	6	54	51	-4	6	7	33	21

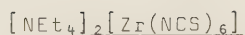
OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [Net ₄] ₂ [Si(NCS) ₆]														PAGE 6
H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
3	9	7	148	157	0	11	7	65	65	-6	9	8	33	18
4	9	7	52	52	1	11	34	32	33	-4	9	8	33	24
5	9	7	108	112	2	11	33	32	111	-3	9	8	31	31
6	9	7	30	21	3	11	40	23	237	-2	9	8	27	11
7	9	7	33	8	0	0	935	938	98	-1	9	8	74	78
8	9	7	30	12	0	1	41	32	58	0	9	8	124	113
9	9	7	36	11	0	1	43	28	79	1	9	8	27	8
10	9	7	48	26	-1	2	110	127	78	3	9	8	80	85
11	9	7	48	38	0	2	460	448	71	0	9	8	25	1
12	9	7	66	65	1	2	34	44	84	3	9	8	59	59
13	9	7	57	61	2	2	124	119	32	4	9	8	31	27
14	9	7	66	69	1	2	35	33	55	5	9	8	26	16
15	9	7	44	40	-2	3	8	190	54	6	9	8	32	16
16	9	7	47	51	-1	3	90	94	56	-5	10	8	43	38
17	9	7	29	8	1	3	3	8	63	-4	10	8	31	28
18	9	7	124	114	3	3	239	221	57	-3	10	8	34	29
19	9	7	34	29	3	4	27	23	62	-2	10	8	26	12
20	9	7	28	13	-2	4	460	453	100	-1	10	8	31	1
21	9	7	37	31	3	4	162	170	145	0	10	8	32	19
22	9	7	32	30	-1	4	117	118	42	2	10	8	39	17
23	9	7	105	100	0	4	79	79	69	2	10	8	31	11
24	10	7	22	11	1	4	94	86	23	4	10	8	41	37
25	10	7	37	20	2	4	40	45	27	3	10	8	26	17
26	10	7	25	16	-4	5	293	233	45	5	10	8	36	28
27	10	7	31	11	-3	5	193	185	30	-1	11	8	48	42
28	10	7	31	16	-3	5	39	35	46	0	11	8	29	5
29	10	7	55	63	-2	5	83	69	90	2	11	8	34	20
30	10	7	55	56	0	5	165	171	42	0	11	9	77	69
31	10	7	70	76	1	5	293	283	117	0	12	9	345	353
32	10	7	80	76	1	5	111	123	30	-1	2	9	38	36
33	10	7	42	39	3	5	147	137	31	0	2	9	69	68
34	10	7	32	31	4	5	264	232	26	2	2	9	203	206
35	11	7	35	25	-2	11	24	38	40	3	3	9	154	152
36	11	7	55	59	-1	11	215	215	34	-2	3	9	204	210

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [Net ₄] ₂ [Si(NCS) ₆]														PAGE 7
H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
6	7	9	81	86	0	5	10	75	73	-1	8	10	45	37
5	7	9	37	29	1	5	10	194	192	0	8	10	160	147
4	7	9	63	57	2	5	10	55	58	1	8	10	32	19
3	7	9	98	94	3	5	10	202	191	2	8	10	60	55
2	7	9	61	64	4	5	10	47	55	3	8	10	98	93
1	7	9	26	24	5	5	10	271	269	4	8	10	50	51
0	7	9	139	146	-5	5	10	89	91	5	8	10	73	68
1	7	9	29	4	-4	6	10	195	197	6	8	10	87	80
2	7	9	94	86	-2	6	10	39	1	-5	9	10	52	54
3	7	9	132	141	-1	6	10	99	105	-4	9	10	23	5
4	7	9	43	40	0	6	10	33	22	-3	9	10	87	86
5	7	9	25	35	1	6	10	31	38	-2	9	10	41	41
6	7	9	26	7	2	6	10	159	157	-1	9	10	36	41
7	7	9	42	18	3	6	10	26	16	0	9	10	87	98
8	7	9	45	51	4	6	10	150	154	1	9	10	97	101
9	7	9	50	46	5	6	10	24	2	2	9	10	129	122
0	8	9	25	10	-6	7	10	28	12	3	9	10	107	112
1	8	9	75	76	-5	7	10	55	57	4	9	10	31	8
2	8	9	185	186	-1	7	10	99	96	5	9	10	51	46
3	8	9	65	65	-4	7	10	148	152	-2	10	10	54	49
4	8	9	48	51	-3	7	10	56	56	-1	10	10	36	33
5	8	9	53	49	-2	7	10	236	241	0	10	10	54	50
6	8	9	44	38	-1	7	10	125	117	0	10	10	52	45
7	8	9	41	34	0	7	10	167	175	3	10	10	25	5
8	8	9	45	48	1	7	10	36	34	0	1	11	75	72
9	8	9	25	11	2	7	10	169	174	-1	2	11	396	393
0	9	9	40	46	3	7	10	30	6	0	2	11	30	14
1	9	9	35	24	4	7	10	33	27	0	2	11	91	82
2	9	9	31	25	5	7	10	25	3	1	2	11	46	47
3	9	9	30	10	6	7	10	41	45	-2	3	11	115	116
4	9	9	32	13	7	7	10	41	45	-2	3	11	85	87
5	9	9	77	79	-6	8	10	57	46	6	7	11	27	28
6	9	9	30	26	-4	8	10	102	96	-6	6	11	65	66
7	9	9	30	26	-3	8	10	31	31	-5	7	11	41	36
8	9	9	41	32	-3	8	10	21	7	3	3	11	144	149
9	9	9	41	32	-2	8	10	21	7	3	3	11	144	149

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR $[\text{Net}_4]_2[\text{Si}(\text{NCS})_6]$

PAGE 8

H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC	H	K	L	10FO	10FC
-1	7	11	46	34	-1	3	12	236	239	6	6	12	46	45	-1	3	13	108	110
0	1	11	31	2	0	3	12	108	106	-6	7	12	28	17	0	3	13	59	60
1	7	11	60	60	-5	7	12	74	82	-5	7	12	77	75	-2	7	13	27	27
2	7	11	42	27	3	3	12	41	40	-4	7	12	52	52	-1	3	13	28	29
3	7	11	120	125	-3	3	12	148	142	-3	7	12	73	64	3	3	13	48	53
4	7	11	101	104	-3	4	12	68	73	-2	7	12	47	39	-3	4	13	152	157
5	7	11	64	59	-2	4	12	160	165	-1	7	12	31	25	-2	4	13	25	13
6	7	11	28	17	0	4	12	33	31	0	7	12	24	13	-1	4	13	23	9
-6	8	11	38	26	1	7	12	38	26	2	7	12	62	61	0	4	13	39	22
-5	8	11	68	64	2	7	12	127	131	2	7	12	84	74	1	4	13	70	74
-3	8	11	51	50	2	4	12	23	7	3	7	12	33	1	2	4	13	54	66
-2	8	11	26	17	3	4	12	41	42	5	7	12	97	94	3	4	13	31	16
-1	8	11	72	79	3	4	12	134	134	6	7	12	27	21	-4	5	13	50	47
0	8	11	69	72	-4	5	12	77	74	-5	8	12	31	18	-3	5	13	73	84
1	8	11	31	27	-3	5	12	89	83	-4	8	12	46	46	-2	5	13	48	40
2	8	11	27	15	-2	5	12	44	44	-3	8	12	34	27	0	5	13	119	120
3	8	11	37	33	-1	5	12	108	109	-2	8	12	42	38	2	5	13	31	23
4	8	11	31	31	0	5	12	222	220	1	8	12	51	39	1	5	13	95	103
5	8	11	24	4	2	5	12	40	39	3	8	12	49	39	5	5	13	39	34
-3	9	11	29	11	3	5	12	93	93	3	8	12	28	1	-5	6	13	40	31
-2	9	11	33	13	5	5	12	88	88	5	8	12	33	14	-4	6	13	34	19
0	9	11	24	7	-2	9	12	37	29	-2	9	12	37	29	-3	6	13	30	22
1	9	11	94	93	-5	6	12	42	46	0	9	12	56	56	-2	6	13	105	109
2	9	11	28	26	-3	6	12	64	64	0	9	12	86	85	-1	6	13	73	73
3	9	11	37	309	-3	6	12	57	50	1	9	12	36	7	0	6	13	39	31
4	9	11	293	137	-2	6	12	57	61	2	9	12	47	49	1	6	13	65	64
0	0	12	136	93	-1	6	12	38	43	0	1	13	60	60	2	6	13	25	12
1	1	12	92	35	0	6	12	26	7	1	1	13	26	11	3	6	13	27	9
-1	2	12	251	252	2	6	12	80	80	-1	2	13	254	260	5	6	13	43	41
0	2	12	37	35	3	6	12	26	23	0	2	13	46	50	5	6	13	36	28
1	2	12	25	16	3	6	12	27	15	1	2	13	87	92	6	6	13	39	28
2	2	12	29	18	4	6	12	28	6	2	2	13	77	71	-5	7	13	37	27
-2	3	12	28	26	5	6	12	31	21	-2	3	13	27	15	-4	7	13	29	15



Debye-Scherrer-Aufnahme, CuK_α -Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	100	19.8	893	1 0 1
2	20	22.6	783	0 0 2
3	20	23.6	750	1 1 0
4	100	33.0	537	1 1 2/2 0 0
5	40	38.0	467	1 0 3
6	100	39.2	453	2 1 1
7	40	40.6	437	2 0 2
8	60	45.6	390	0 0 4
9	60	47.6	374	2 2 0
10	100	51.0	349	2 1 3
11	50	53.4	334	3 1 0
12	10	~56.4	316	2 0 4
13	30	62.2	288	3 2 1
14	30	68.8	261	2 1 5/0 0 6
15	30	76.2	236	4 2 0
16	20	89.8	202	4 2 4/2 1 7
17	20	93.0	195	4 3 3

Dieses Pulverdiagramm (d-Werte und Intensitäten) wurde aus der Literatur (71) übernommen.



Debye-Scherrer-Aufnahme, CuK_α-Strahlung

Nr.	I	4θ	d [pm]	h k l
1	100	19.8	893	1 0 1
2	40	22.2	797	0 0 2
3	40	23.4	756	1 1 0
4	100	33.0	537	1 1 2/2 0 0
5	60	37.8	470	1 0 3
6	100	39.2	453	2 1 1
7	10	40.4	440	2 0 2
8	60	45.4	392	0 0 4
9	60	47.8	372	2 2 0
10	100	50.8	351	2 1 3
11	60	53.6	333	3 1 0
12	10	56.8	314	2 0 4
13	30	62.2	288	3 2 1
14	30	69.0	260	0 0 6/2 1 5
15	30	~76.2	236	4 2 0
16	20	~90.0	201	2 1 7/4 2 4
17	20	~93.0	195	4 3 3

Dieses Pulverdiagramm (d-Werte und Intensitäten) wurde aus der Literatur (71) übernommen.



Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l (hexagonal)	h k l (rhomboedrisch)
1	2	9.960	887.3	1 0 1	0 0 1
2	1	13.394	660.5	0 1 2	0 1 1
3	1	14.705	601.9	1 1 0	-1 0 1
4	3	15.520	570.5	0 0 3	1 1 1
5	1	17.811	497.6	0 2 1	-1 1 1
6	1	20.012	443.3	2 0 2	0 0 2
7	10	21.483	413.3	1 1 3	0 1 2/1 0 2
8	2	23.212	382.9	2 1 1	0-1 2/-1 0 2
9	2	24.892	357.4	1 2 2	1-1 2/-1 1 2
10	7	25.647	347.1	3 0 0	-1 -1 2
11	2	29.677	300.8	2 2 0	-2 0 2
12	4	30.124	296.4	3 0 3	0 0 3/-1 2 2
13	1	30.929	288.9	2 1 4	1 0 3/0 1 3
14	2	31.401	284.6	0 0 6	2 2 2
15	3	33.667	266.0	2 2 3	1-1 3/-1 1 3
16	2	34.696	258.3	1 2 5	0 2 3/2 0 3
17	2	34.869	257.1	1 1 6	1 2 3/2 1 3
18	2	37.548	239.3	1 3 4	-1 2 3/2-1 3
19	2	39.610	227.3	4 1 0	-1-2 3/-2-1 3
20	2	40.887	220.5	3 1 5	1 0 4/0 1 4
21	2	41.061	219.6	3 0 6	0 3 3/1 1 4
22	3	42.835	210.9	4 1 3	-2 2 3/2-2 3
					-1 0 4/0-1 4
23	1	43.396	208.3	3 2 4	-1 1 4/1-1 4
24	1	43.699	207.0	0 5 1	-2 -2 3
25	1	43.819	206.4	2 2 6	2 0 4/0 2 4
26	2	45.235	200.3	3 3 0	-3 0 3
27	2	48.097	189.0	3 3 3	1-2 4/-2 1 4
28	1	48.942	186.0	5 1 1	-2-1 4/-1-2 4
29	1	51.391	177.7	4 1 6	0 1 5/-1 3 4
30	1	52.723	173.5	6 0 0	-2 -2 4

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l (hexagonal)	h k l (rhomboedrisch)
31	1	55.237	166.2	3 0 9/6 0 3	1 4 4/2 2 5 -1-1 5/-3 3 3
32	1	57.483	160.2	2 2 9 5 2 3	3 1 5/1 3 5 2-3 4/-3 2 4 0-2 5/-2 0 5

Neben den Indizes der hexagonalen Zelle sind in der Tabelle auch die rhomboedrischen Indizes angegeben, so wie sie in den nachfolgenden Strukturfaktorlisten stehen.



Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und anisotrope Thermalparameter ($\text{pm}^2 \times 10^{-1}$)

	x	y	z	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₂₃	U ₁₃	U ₁₂
Si	0	0	0	67(5)	67(5)	67(5)	20(5)	20(5)	20(5)
N(1)	750(20)	1878(17)	9374(20)	73(7)	33(7)	97(7)	37(6)	41(7)	5(6)
C(1)	1128(24)	2924(23)	8957(24)	75(7)	67(7)	70(7)	53(7)	35(7)	44(7)
Se(1)	1703(3)	4713(3)	8123(4)	89(3)	74(2)	115(3)	33(2)	38(2)	13(2)
N(2)	3522(34)	3522(34)	3522(34)	177(7)	177(7)	177(7)	126(7)	126(7)	126(7)
C(2)	2743(56)	2743(56)	2743(56)	471(8)	471(8)	471(8)	-20(8)	-20(8)	-20(8)
C(3)	2205(40)	4492(37)	3154(44)	213(8)	190(8)	308(8)	-78(8)	-96(8)	94(8)

Bindungslängen (pm)

Si - N(1)	188.5 (1.5)
N(1) - C(1)	104.8 (2.3)
C(1) - Se(1)	179.9 (2.0)
N(2) - C(2)	132.5 (11.3)
N(2) - C(3)	143.7 (3.1)

Bindungswinkel (°)

Si - N(1) - C(1)	176.0(2.4)
N(1) - C(1) - Se(1)	175.8(2.6)
C(2) - N(2) - C(3)	73.6(3.0)

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [N(CH3)4]2[SI(NCSE)6]

														PAGE 2	
H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	
2	2	5	22	-24	-2	-4	6	12	-13	4	-1	6	22	28	9
3	2	5	11	13	0	-4	6	32	35	5	-1	6	11	-11	-9
4	2	5	6	1	1	-4	6	31	31	-6	0	6	23	22	6
-4	3	5	10	11	3	-4	6	5	-9	-5	0	6	8	7	19
-5	3	5	17	-19	4	6	6	15	-18	-3	0	6	31	-30	6
-3	3	5	9	9	5	-4	6	11	10	-2	0	6	6	15	15
-2	3	5	15	12	-6	-3	6	14	-13	0	0	6	41	42	23
-1	3	5	38	33	-5	-3	6	17	-5	1	0	6	15	-14	-13
1	3	5	5	-15	-4	-3	6	7	20	2	0	6	6	12	17
2	3	5	12	-8	-3	-3	6	53	50	3	0	6	17	-16	8
-5	4	5	22	22	-1	-3	6	6	-8	4	0	6	15	18	7
-3	4	5	25	-32	0	-3	6	34	-34	5	0	6	5	0	9
-2	4	5	21	-23	1	-3	6	20	24	-6	1	6	12	13	8
0	4	5	38	39	3	-3	6	31	34	-5	1	6	9	-12	10
1	4	5	8	8	4	-3	6	14	-16	-3	1	6	26	-29	14
3	4	5	11	-16	-5	-2	6	13	15	-2	1	6	19	18	18
-5	5	5	6	-9	-3	-2	6	28	30	-1	1	6	13	10	7
-4	5	5	17	19	-2	-2	6	14	-15	0	1	6	26	24	20
-1	5	5	13	-17	-1	-2	6	15	14	1	1	6	10	-3	10
0	5	5	7	6	0	-2	6	18	-19	4	1	6	8	9	13
2	5	5	13	9	1	-2	6	24	26	-5	2	6	18	17	16
5	5	5	11	1	2	-2	6	5	8	-4	2	6	20	17	10
-5	5	6	7	-5	3	-2	6	12	14	-3	2	6	9	-10	8
-4	5	6	17	14	4	-2	6	8	-7	-2	2	6	27	-31	5
-3	5	6	6	-9	-6	-1	6	10	-13	-1	2	6	8	-8	-1
-2	5	6	8	7	-5	-1	6	15	-15	0	2	6	8	12	9
0	5	6	13	-11	-4	-1	6	21	-22	1	2	6	38	40	17
-1	5	6	14	18	-3	-1	6	28	34	4	2	6	9	-15	17
2	5	6	17	18	-2	-1	6	55	52	-6	3	6	14	-17	13
4	5	6	8	8	-1	-1	6	19	17	-3	3	6	23	26	19
-0	6	6	12	13	0	-1	6	17	-17	-1	3	6	10	-19	15
-5	6	6	8	18	1	-1	6	34	-36	0	3	6	8	8	13
-4	6	6	14	15	2	-1	6	8	11	1	3	6	9	8	8
-3	6	6	18	-23	3	-1	6	9	11	2	3	6	7	1	14

OBSERVED AND CALCULATED STRUCTURE FACTORS FOR [N(CH3)4]2[SI(NCSE)6]

PAGE 3

H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	H	K	L	FO	FC	PAGE	
2	0	7	11	-13	1	5	7	6	4	-6	-1	8	8	7	-3	4	8	8	17	6	6
1	0	7	26	-31	6	5	7	7	2	-4	-1	8	8	8	-12	-2	4	6	11	7	9
0	0	7	4	-4	-3	6	7	8	9	-1	-1	8	13	9	15	-6	6	6	11	9	15
1	0	7	11	12	-2	-7	8	8	11	0	-1	8	9	7	-6	-4	6	7	-6	7	1
2	0	7	21	28	1	-7	8	11	12	1	-1	8	6	2	5	0	6	8	2	7	-5
3	0	7	7	-3	-2	-7	8	6	-7	2	-1	8	5	7	-7	3	6	6	1	6	8
-5	1	7	15	-17	-3	-6	8	6	10	3	-1	8	10	13	13	0	7	6	5	7	-3
-2	1	7	23	25	-1	-6	8	8	7	5	-1	8	7	4	0	8	8	7	0	7	3
-1	1	7	11	-16	-5	-5	8	6	7	-8	0	8	7	3	1	8	8	8	13	5	1
1	1	7	10	-14	-7	0	8	8	-12	-7	0	8	8	12	0	-7	9	6	5	5	-7
2	1	7	14	17	-3	-5	8	7	-6	-4	0	8	12	-13	-3	-6	9	7	8	8	9
4	1	7	11	9	-1	-5	8	13	17	-3	0	8	11	12	0	-6	9	7	-3	14	19
-6	2	7	7	8	0	-5	8	11	10	-2	0	8	7	4	-5	-5	9	7	-6	7	-4
-5	2	7	12	-15	-4	-4	8	11	10	-1	0	8	14	12	-2	-5	9	7	-10	7	-7
-2	2	7	22	21	-1	-4	8	10	-8	-8	1	8	13	-12	0	-5	9	5	-6	6	5
-1	2	7	10	-7	0	-4	8	10	15	2	0	8	7	-6	1	-5	9	6	11	6	1
1	2	7	11	-9	2	-4	8	15	16	3	0	8	6	7	-5	-4	9	6	-3	7	-7
2	2	7	8	8	3	-4	8	6	-10	-8	1	8	6	8	-8	0	-4	9	10	7	10
-7	3	7	7	10	6	-4	8	7	8	-6	1	8	13	16	3	-4	9	7	5	7	15
-6	3	7	14	18	-3	-3	8	8	-11	-5	1	8	14	18	-3	-3	9	8	-9	7	10
-3	3	7	12	-15	-1	-3	8	7	-9	-3	1	8	10	-13	0	-3	9	9	-9	5	5
-3	3	7	12	-12	0	-3	8	17	20	-2	1	8	7	-13	1	-3	9	7	8	5	6
-1	3	7	20	25	1	-3	8	5	4	0	1	8	11	16	2	-3	9	7	5	7	-6
1	3	7	6	-3	3	-3	8	10	11	-4	2	8	6	-3	-6	-2	9	7	7	6	4
2	3	7	5	-15	3	-3	8	7	-8	-4	2	8	8	15	-3	-2	9	8	-9	6	6
-6	4	7	8	4	-5	-2	8	11	-12	-1	2	8	6	-10	-2	-2	9	9	9	7	10
-5	4	7	12	19	-4	-2	8	13	16	0	2	8	6	8	0	-2	9	9	8	8	10
-1	4	7	9	7	-3	-2	8	18	16	1	2	8	6	0	1	-2	9	9	-10	7	5
0	4	7	5	-1	-2	-2	8	9	5	2	2	8	8	5	4	-2	9	6	5	7	5
1	4	7	10	3	-1	-2	8	12	-16	5	2	8	8	-4	-5	-1	9	10	14	6	-1
2	4	7	7	-5	0	-2	8	11	-15	3	2	8	8	-1	-4	-1	9	13	15	7	9
4	4	7	8	0	2	-2	8	8	12	-4	3	8	12	17	-3	-1	9	6	-6	7	11
-5	5	7	12	16	-3	-2	8	12	16	-1	3	8	10	-8	-1	0	10	7	-4	6	2
-2	5	7	11	-9	-7	-1	8	9	14	-5	4	8	7	-5	0	-1	10	6	8	6	-1

$[\text{NEt}_4]_2[\text{Si}(\text{NCSe})_6]$, orthorhombische Modifikation

Guinier-Aufnahme, CuK_{α_1} -Strahlung

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
1	1	9.705	910.6	0 1 1
2	1	10.072	877.5	1 0 1
3	2	10.385	851.1	2 0 0
4	2	12.412	712.5	0 2 1
5	1	15.845	558.8	0 3 1
6	4	17.818	497.4	0 1 2/0 4 0
7	1	17.987	492.8	3 2 0
8	2	19.045	465.6	2 3 1
9	1	19.438	456.3	0 2 2
10	1	20.173	439.8	2 0 2
11	4	20.709	428.6	2 4 0
12	10	20.848	425.7	4 0 0
13	2	21.927	405.0	0 3 2
14	5	22.096	402.0	2 2 2
15	1	22.463	395.5	2 4 1
16	1	22.985	386.6	4 1 1
17	1	23.959	371.1	0 5 1
18	3	24.291	366.1	4 2 1
19	1	25.350	351.1	3 4 1
20	4	26.353	337.9	4 3 1/0 1 3
21	1	26.994	330.0	3 3 2
22	3	27.590	323.0	5 0 1
23	1	27.938	319.1	5 1 1
24	1	28.082	317.5	1 2 3
25	3	28.683	311.0	4 2 2
26	1	28.962	308.0	4 4 1
27	1	29.483	302.7	2 2 3
28	1	29.647	301.1	3 4 2
29	3	30.397	293.8	4 3 2
30	1	31.202	286.4	2 3 3
31	3	31.466	284.1	6 0 0
32	2	31.794	281.2	3 2 3/5 1 2

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
33	1	33.438	267.8	2 4 3
34	2	33.811	264.9	4 1 3
35	1	35.584	252.1	1 1 4
36	1	36.026	249.1	0 7 2/2 5 3
37	2	36.479	246.1	2 0 4
38	1	37.204	241.5	5 0 3
39	1	37.447	240.0	5 1 3
40	2	37.964	236.8	7 0 1/7 2 0
41	2	38.287	234.9	5 2 3
42	1	38.635	232.9	4 6 2
43	2	38.968	230.9	5 5 2
44	2	39.465	228.1	0 4 4
45	1	39.623	227.3	5 3 3
46	1	41.010	219.9	4 0 4
47	1	41.263	218.6	4 1 4
48	1	42.038	214.8	4 7 2
49	2	42.361	213.2	8 0 0
50	1	42.917	210.6	6 5 2
51	1	43.235	209.1	2 9 1
52	1	43.608	207.4	8 1 1
53	1	44.348	204.1	5 1 4
54	3	45.054	201.1	4 4 4
55	1	45.570	198.9	2 1 5/6 6 2
56	1	48.869	186.2	9 0 1
57	1	49.381	184.4	4 1 5
58	1	53.674	170.6	0 1 6/10 0 0
59	1	54.260	168.9	8 6 2
60	1	54.787	167.4	2 1 6
61	1	55.373	165.8	5 4 5
62	1	57.817	159.3	10 4 1
63	1	58.736	157.1	7 0 5
64	1	59.263	155.8	7 6 4/8 4 4
65	1	59.785	154.6	4 3 6
66	1	63.521	146.3	11 4 1
67	1	73.636	128.5	0 0 8

[NEt₄]₂[Si(NCSe)₆], tetragonale Modifikation

Guinier-Aufnahme, CuK_{α1}-Strahlung

Nr.	I	2θ	d [pm]	h k l
1	2	11.237	786.8	0 0 2
2	2	11.877	744.5	1 1 0
3	1	16.361	541.3	1 1 2
4	2	16.828	526.4	2 0 0
5	1	17.756	499.1	2 0 1
6	2	18.814	471.3	1 0 3
7	8	19.628	451.9	2 1 1
8	9	20.219	438.8	2 0 2
9	1	21.942	404.7	2 1 2
10	7	22.498	394.9	0 0 4
11	6	23.838	373.0	2 2 0
12	3	24.092	369.1	1 0 4
13	3	24.489	363.2	2 2 1
14	10	25.343	351.1	2 1 3
15	1	25.542	348.5	1 1 4
16	1	25.919	343.5	3 0 1
17	3	26.430	336.9	2 2 2
18	6	26.693	333.7	3 1 0
19	2	27.294	326.5	3 1 1
20	2	28.218	316.0	2 0 4
21	5	29.027	307.4	3 1 2
22	1	29.315	304.4	2 2 3
23	3	29.509	302.5	1 0 5
24	3	30.517	292.7	3 0 3
25	4	31.053	287.8	3 2 1
26	1	31.698	282.0	3 1 3
27	1	32.592	274.5	3 2 2
28	2	32.969	271.5	2 2 4
29	3	34.007	263.4	0 0 6
30	3	34.106	262.7	2 1 5
31	2	35.015	256.1	4 1 0
32	3	35.189	254.8	3 1 4

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
33	2	35.462	252.9	4 1 1
34	2	35.809	250.6	4 0 2
35	2	36.013	249.2	3 3 0
36	1	36.450	246.3	3 3 1
37	2	36.847	243.7	4 1 2
38	4	38.069	236.2	4 2 0
39	1	38.218	235.3	3 0 5
40	2	38.515	233.5	4 2 1
41	1	39.826	226.2	4 2 2
42	1	40.824	220.9	1 0 7
43	1	41.857	215.6	4 2 3
44	4	41.986	215.0	3 2 5
45	1	42.781	211.2	4 3 0
46	2	43.138	209.5	4 3 1
47	2	43.669	207.1	5 1 0
48	2	43.744	206.8	3 1 6
49	1	44.096	205.2	5 1 1
50	3	44.439	203.7	2 1 7
51	2	44.697	202.6	4 2 4
52	2	45.253	200.2	5 1 2
53	2	45.561	198.9	4 1 5
54	2	45.894	197.6	0 0 8
55	3	46.271	196.0	4 3 3
56	1	46.648	194.5	5 2 1
57	1	47.021	193.1	2 2 7
58	1	47.165	192.5	5 1 3
59	1	47.830	190.0	3 0 7
60	1	48.078	189.1	4 2 5
61	1	48.659	187.0	3 1 7
62	1	48.888	186.1	4 3 4
63	1	49.230	184.9	2 0 8
64	1	49.568	183.8	5 2 3
65	1	49.697	183.3	5 1 4
66	2	50.164	181.7	4 4 2
67	1	50.372	181.0	5 3 0

Nr.	I	2 θ	d [pm]	h k l
68	1	50.675	180.0	5 3 1
69	1	51.038	178.8	3 2 7
70	1	51.738	176.5	5 3 2
71	1	51.971	175.8	4 2 6
72	1	52.254	174.9	6 0 1
73	1	53.009	172.6	6 1 1
74	1	53.272	171.8	6 0 2
75	1	53.848	170.1	3 1 8
76	1	53.977	169.7	6 1 2
77	1	54.275	168.9	4 4 4
78	1	54.960	166.9	6 2 0
79	1	55.059	166.7	5 2 5
80	1	55.695	164.9	6 1 3
81	1	56.440	162.9	5 1 6
82	1	56.941	161.6	5 4 2
83	1	57.870	159.2	6 2 3
84	1	58.351	158.0	0 0 10
85	1	58.580	157.4	5 4 3
86	1	58.639	157.3	5 3 5
87	1	58.858	156.8	6 3 1
88	1	59.900	154.3	4 3 7
89	1	60.779	152.3	5 4 4/6 1 5
90	1	61.415	150.8	6 3 3
91	1	61.504	150.6	3 2 9
92	1	62.095	149.4	5 5 0
93	1	62.691	148.1	5 2 7
94	1	63.470	146.4	6 4 0
95	1	65.213	142.9	5 1 8/3 1 10
96	1	66.296	140.9	6 3 5/7 2 3
97	1	66.896	139.8	5 5 4
98	1	67.452	138.7	7 3 0
99	1	68.108	137.6	6 1 7/2 1 11
100	1	71.792	131.4	4 2 10
101	1	75.650	125.6	5 1 10
102	1	90.401	108.6	5 5 10

8. Literaturverzeichnis

- (1) F. Basolo, *Coordin. Chem. Rev.* 3, 213 (1968).
- (2) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage,
 - a) Hauptwerk, 1. Band (1918), S. 587,
 - b) 1. Ergänzungswerk, 1. Band (1928), S. 311,
 - c) 2. Ergänzungswerk, 26. Band (1954), S. 209,
 - d) 3. und 4. Ergänzungswerk, 26. Band (1982), S. 1690.
- (3) A. Wohl, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 19, 1840 (1886).
- (4) F. L. Hahn und H. Walter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 54, 1531 (1921).
- (5) J. Denkstein und V. Kadeřábek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 26, 1373 (1961).
- (6) D. Malliotakis, Diplomarbeit, Universität München (1982).
- (7) M. E. Foss, E. L. Hirst, J. K. N. Jones, H. D. Springall, A. T. Thomas und T. Urbanski, *J. Chem. Soc.* 1950, 1691.
- (8) F. P. Schmidtchen, *Angew. Chem.* 89, 751 (1977).
- (9) F. P. Schmidtchen, *Chem. Ber.* 114, 597 (1981).
- (10) M. J. Buerger, *X-Ray Crystallography*, John Wiley & Sons, New York, 1962.
- (11) Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie, Vierte Auflage, 3. und 4. Ergänzungswerk, 23. Band (1980), S. 485.
- (12) A. K. Banerjee, L. M. Vallarino und J. V. Quagliano, *Coordin. Chem. Rev.* 1, 239 (1966).
- (13) R. Ehrlich und P. Shapiro, *U. S. Pat.* 3 509 152 (1970); *C. A.* 73, P 25 516 t (1970).
- (14) R. M. Wing, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 1187 (1970).
- (15) D. F. Shriver und I. Wharf, *Inorg. Chem.* 8, 2167 (1969).
- (16) C. S. Creaser und J. A. Creighton, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 41, 469 (1979).
- (17) S. Onaka und D. F. Shriver, *Inorg. Chem.* 15, 915 (1976).
- (18) D. F. Shriver, D. Lehman und D. Strobe, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1594 (1975).
- (19) C. R. Johnson und R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* 22, 3506 (1983).
- (20) M. Goto, M. Takeshita und T. Sakai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54, 2491 (1981).
- (21) G. G. Christoph und V. L. Goedken, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 3869 (1973).
- (22) C. J. Adams und A. J. Downs, *J. Chem. Soc. A* 1971, 1534.

- (23) G. S. Weiss, A. S. Parkes, E. R. Nixon und R. E. Hughes, J. Chem. Phys. 41, 3759 (1964).
- (24) M. Hoehnel, Arch. Pharm. 237, 695 (1899).
- (25) P. Gans, A. Sabatini und L. Sacconi, Inorg. Chem. 5, 1877 (1966).
- (26) G. Jander und E. Blasius, Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie, Nachdruck der 10. Auflage, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1976,
 - a) S. 128,
 - b) S. 244,
 - c) S. 176.
- (27) A. Terzis, K. N. Raymond und T. G. Spiro, Inorg. Chem. 9, 2415 (1970).
- (28) F. A. Journak und K. N. Raymond, Inorg. Chem. 13, 2387 (1974).
- (29) K. N. Raymond, P. W. R. Corfield und J. A. Ibers, Inorg. Chem. 7, 1362 (1968).
- (30) L. J. Basile, J. R. Ferraro, M. Choca und K. Nakamoto, Inorg. Chem. 13, 496 (1974).
- (31) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Fe (59) B, Verlag Chemie, Berlin, 1932, S. 902/3 und S. 990.
- (32) D. X. West, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1163 (1967).
- (33) G. Scagliarini und P. Pratesi, Atti Linc. 8, 75 (1928).
- (34) R. Grenz, Dissertation, Universität München (1984).
- (35) W. Haberditzl, K.-D. Schleinitz und H.-G. Bartel, Z. Naturforsch. 23b, 891 (1968).
- (36) R. D. Tiwari, K. K. Pandey und U. C. Agarwala, Inorg. Chem. 21, 845 (1982).
- (37) C. Boedeker, Liebigs Ann. Chem. 117, 193 (1861).
- (38) A. G. Fogg, A. H. Norbury und W. Moser, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2753 (1966).
- (39) F. Bottomley, W. V. F. Brooks, D. E. Paéz, P. S. White und M. Mukaida, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1983, 2465.
- (40) Holleman-Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91. - 100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1985,
 - a) S. 854,
 - b) S. 101,
 - c) S. 126,

- d) S. 747,
- e) S. 152,
- f) S. 250.
- (41) E. O. Schlemper und W. C. Hamilton, J. Chem. Phys. 44, 2499 (1966).
- (42) T. B. Brill, R. C. Gearhart und W. A. Welsh, J. Magnet. Reson. 13, 27 (1974).
- (43) F. Bottomley und P. S. White, Acta Crystallogr. B35, 2193 (1979).
- (44) R. L. Musselman, L. C. Stecher und S. F. Watkins, Inorg. Chem. 19, 3400 (1980).
- (45) V. E. Zavodnik, Z. V. Zvonkova, G. S. Zhdanov und E. G. Mirevich, Kristallografiya 17, 107 (1972).
- (46) T. Migchelsen und A. Vos, Acta Crystallogr. 23, 796 (1967).
- (47) N.-G. Vannerberg, Acta Chem. Scand. 26, 2863 (1972).
- (48) A. Tullberg und N.-G. Vannerberg, Acta Chem. Scand. A28, 551 (1974).
- (49) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Si (15) B, Verlag Chemie, Weinheim, 1959, S. 638 und S. 645 - 51.
- (50) N. W. Alcock, V. M. Tracy und T. C. Waddington, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1976, 2238 und 2243.
- (51) E. Bär, W. P. Fehlhammer, D. K. Breitinger und J. Mink, Inorg. Chim. Acta 82, L 17 (1984).
- (52) L. Kolditz und H. Preiss, Z. Anorg. Allg. Chem. 325, 245 (1963).
- (53) R. A. Edge und H. F. W. Taylor, Acta Crystallogr. B27, 594 (1971).
- (54) H. Effenberger, A. Kirfel, G. Will und E. Zobetz, Neues Jahrb. Mineral., Monatsh. 1983, (2), 60; C. A. 98, 75 561 r (1983).
- (55) J. Hauck und K. Schwochau, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 9, 303 (1973).
- (56) K. Schwochau, L. Astheimer und H. J. Schenk, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2249 (1973).
- (57) G. M. Sheldrick, SHELXTL, Program for Crystal Structure Determination, Revision 4.1, August 1983.
- (58) C. K. Johnson, ORTEP, Report ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee 1964.
- (59) R. G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

- (60) W. Beck und W. P. Fehlhammer, MTP Int. Rev. Sci.: Inorg. Chem. Ser. One 2, 253 (1972).
- (61) A. H. Norbury, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 231 (1975).
- (62) W. Airey, C. Glidewell, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, J. Mol. Struct. 8, 435 (1971).
- (63) K. E. Hjortaas, Acta Chem. Scand. 21, 1381 (1967).
- (64) C. Glidewell, A. G. Robiette und G. M. Sheldrick, Chem. Phys. Lett. 16, 526 (1972).
- (65) D. R. Jenkins, R. Kewley und T. M. Sugden, Trans. Faraday Soc. 58, 1284 (1962).
- (66) G. M. Sheldrick und R. Taylor, J. Organomet. Chem. 87, 145 (1975).
- (67) K. Kimura, K. Katada und S. H. Bauer, J. Am. Chem. Soc. 88, 416 (1966).
- (68) V. Schomaker und D. P. Stevenson, J. Am. Chem. Soc. 63, 37 (1941).
- (69) W. Gordy, J. Chem. Phys. 15, 81 (1947).
- (70) J. Sala-Pala und J. E. Guerschais, Bull. Soc. Chim. Fr. 1974, 2683.
- (71) R. A. Bailey, T. W. Michelsen und A. A. Nobile, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2427 (1970).
- (72) V. M. Samoilenko und S. V. Carbu, Zh. Neorg. Khim. 23, 2087 (1978); Russ. J. Inorg. Chem. 23, 1147 (1978).
- (73) P.-O. Kinell und B. Strandberg, Acta Chem. Scand. 13, 1607 (1959).
- (74) G. L. Carlson, Spectrochim. Acta 18, 1529 (1962).
- (75) R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen und W. N. Mills, Coord. Chem. Rev. 6, 407 (1971) und dort zitierte Literatur.
- (76) W. J. Moore und D. O. Hummel, Physikalische Chemie, 2. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976,
a) S. 507,
b) S. 545,
c) S. 501 - 3.
- (77) A. M. Sych und N. I. Bogatyr', Zh. Neorg. Khim. 20, 1224 (1975); Russ. J. Inorg. Chem. 20, 688 (1975).
- (78) G. Brokaar, W. L. Groeneveld und J. Reedijk, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 89, 1117 (1970).
- (79) P. P. Singh und S. B. Sharma, J. Indian Chem. Soc. 52, 617 (1975).

- (80) P. P. Singh und S. B. Sharma, Can. J. Chem. 54, 1563 (1976).
- (81) C. Oldham, M. J. Taylor und D. G. Tuck, Inorg. Chim. Acta 100, L 9 (1985).
- (82) O. Schmitz-DuMont und B. Ross, Angew. Chem. 76, 647 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 586 (1964).
- (83) K. B. Dillon und A. W. G. Platt, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1982, 1199.
- (84) J. Songstad und L. J. Stangeland, Acta Chem. Scand. 24, 804 (1970).
- (85) S. Hauge, Acta Chem. Scand. 25, 3081 (1971).
- (86) K. J. Wynne und J. Golen, Inorg. Chem. 13, 185 (1974).
- (87) G. M. Sheldrick, SHELX-76, Program for Crystal Structure Determination, Cambridge 1976.
- (88) J. D. McCullough, Acta Crystallogr. 17, 1067 (1964).
- (89) G. V. Tsintsadze, M. A. Porai-Koshits und A. S. Antsyshkina, Zh. Strukt. Khim. 8, 296 (1967); C. A. 67, 68 327 a (1967).
- (90) H. W. Morgan, J. Inorg. Nucl. Chem. 16, 367 (1961).
- (91) D. Forster und D. M. L. Goodgame, J. Chem. Soc. 1965, 1286.
- (92) K. L. Leung und R. H. Herber, Inorg. Chem. 10, 1020 (1971).
- (93) K. B. Dillon und A. W. G. Platt, Phosphorus Sulfur 19, 299 (1984).
- (94) R. Merkel, Diplomarbeit, Universität München (1984).
- (95) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Pb (47) C 1 und 3, Verlag Chemie, Weinheim, 1969/70, S. 330 - 33, S. 1081, S. 1128 - 30, S. 1142, S. 1151, S. 1189/90, S. 1197 und S. 1206.
- (96) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Sn (46) C 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1972,
a) S. 345 - 54,
b) S. 145/6.
- (97) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band Ge (45) Ergänzungsband, Verlag Chemie, Weinheim, 1958, S. 521.
- (98) A. W. Laubengayer, O. B. Billings und A. E. Newkirk, J. Am. Chem. Soc. 62, 546 (1940).
- (99) D. A. Everest und J. C. Harrison, J. Chem. Soc. 1957, 1820.
- (100) V. V. Udovenko und Yu. Ya. Fialkov, Zh. Neorg. Khim. 5, 1502 (1960); Russ. J. Inorg. Chem. 5, 728 (1960).
- (101) F. Klanberg, Z. Naturforsch. 18b, 845 (1963).

- (102) D. M. Adams, J. Chatt, J. M. Davidson und J. Gerratt, J. Chem. Soc. 1963, 2189.
- (103) W. A. Welsh, T. B. Brill, P. T. Thompson, R. H. Wood und R. C. Gearhart, Inorg. Chem. 13, 1797 (1974).
- (104) L. Pauling, J. Am. Chem. Soc. 49, 765 (1927).
- (105) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band P (16) C, Verlag Chemie, Weinheim, 1965, S. 382/3 und S. 437.
- (106) J. V. Di Lorenzo und R. F. Schneider, Inorg. Chem. 6, 766 (1967).
- (107) V. A. Bain, R. C. G. Killeen und M. Webster, Acta Crystallogr. B25, 156 (1969).
- (108) I. R. Beattie und K. M. Livingston, J. Chem. Soc. A 1969, 859.
- (109) A. M. Aleksandrovskaya, M. S. Savogina und N. I. Ushanova, Zh. Prikl. Spektrosk. 23, 349 (1975).
- (110) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band C (14) D 1, Verlag Chemie, Weinheim, 1971, S. 42.
- (111) W. Beck, W. P. Fehlhammer, P. Pöllmann, E. Schuierer und K. Feldl, Chem. Ber. 100, 2335 (1967).
- (112) D. Fenske, H.-D. Dörner und K. Dehnicke, Z. Naturforsch. 38b, 1301 (1983).
- (113) H. W. Roesky, Angew. Chem. 79, 651 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 6, 637 (1967).
- (114) P. Volgnandt und A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 425, 189 (1976).
- (115) E. Wiberg und H. Michaud, Z. Naturforsch. 9b, 500 (1954).
- (116) V. Gutmann, G. Hampel und O. Leitmann, Monatsh. Chem. 95, 1034 (1964).
- (117) Organikum, Nachdruck der 15. Auflage, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1977,
 - a) S. 784 - 808,
 - b) S. 722.
- (118) Trocknen im Labor, E. Merck, Darmstadt.
- (119) D. R. Burfield und R. H. Smithers, J. Org. Chem. 48, 2420 (1983) und dort zitierte Literatur.
- (120) D. R. Burfield, J. Org. Chem. 49, 3852 (1984) und dort zitierte Literatur.
- (121) Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Band C (14) D 6, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg,

New York, 1978, S. 228.

- (122) H. Lux, Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse, 7. Auflage, J. F. Bergmann Verlag, München, 1979,
a) S. 49 - 52,
b) S. 53/4,
c) S. 191.
- (123) Komplexometrische Bestimmungsmethoden mit Titriplex, E. Merck, Darmstadt.
- (124) D. H. Williams und I. Fleming, Spektroskopische Methoden zur Strukturaufklärung, 4. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1979, S. 54.
- (125) P. Wulff und A. Heigl, Z. Phys. Chem. A 153, 187 (1931).
- (126) H. Krischner, Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse, 2. Auflage, Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1980.
- (127) International Tables for X-Ray Crystallography, The Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- (128) Crystal Data, Determinative Tables, Third Edition, Vol. 2: Inorganic Compounds, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, 1973.
- (129) K. Yvon, W. Jeitschko und E. Parthe, J. Appl. Crystallogr. 10, 73 (1977).
- (130) C. H. Hamann und W. Vielstich, Elektrochemie I, Verlag Chemie, Physik Verlag, Weinheim, 1975.
- (131) G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 3. Auflage, 1., 2. und 3. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1975/1978/1981,
a) S. 756,
b) S. 1700,
c) S. 1683.
- (132) O.-A. Neumüller, Römpps Chemie-Lexikon, 8. Auflage, Band 3, Franckh'sche Verlagshandlung, Stuttgart, 1983, S. 1922.
- (133) Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 13, Verlag Chemie, Weinheim, New York, 1977, S. 286.
- (134) F. G. Mann und F. C. Baker, J. Chem. Soc. 1957, 1881.
- (135) R. G. Neville und J. J. McGee, Inorg. Syn. 8, 27 (1966).
- (136) N. Bertazzi und R. Barbieri, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 591 (1969).
- (137) L. Birckenbach und H. Kolb, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 68, 895 (1935).

Lebenslauf

Name: Wolfgang Heininger

Geburtsdatum: 13. 08. 1957

Geburtsort: Bad Tölz

Eltern: Gerhard Heininger, Vermessungsingenieur
Charlotte Heininger, geb. Aschenbrenner

Ausbildung:

Sept. 1963 - Juli 1967 Kath. Knabenvolksschule Bad Tölz

Sept. 1967 - Juni 1976 Math.-naturw. Gymnasium Bad Tölz,
Abschluß: Abitur

Nov. 1976 Beginn des Studiums der Chemie an der
Ludwig-Maximilians-Universität München

Mai 1979 Diplom-Vorprüfung

Juli 1981 Diplom-Hauptprüfung

Sept. 1981 - Juni 1982 Diplomarbeit bei Prof. Dr. G. Nagorsen
am Institut für Anorganische Chemie
der Universität München

Juli 1982 Beginn der Doktorarbeit bei Prof. Dr.
G. Nagorsen

Aug. 1982 - März 1985 Teilzeitbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie der Ludwig-Maximilians-Universi-
tät München

April 1985 - Juli 1986 Vollbeschäftigte wissenschaftliche
Hilfskraft am Institut für Anorganische
Chemie der Ludwig-Maximilians-Universi-
tät München

